

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **84106289.6**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 1/50**
C 11 D 1/83, C 07 C 125/08

㉑ Anmeldetag: **01.06.84**

③① Priorität: **09.06.83 DE 3320727**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.01.85 Patentblatt 85/3

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: **Disch, Karlheinz, Dr.**
Holbeinstrasse 10
D-5657 Haan(DE)

⑦② Erfinder: **Kiewert, Eva, Dr.**
Am Langen Weiher 6
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

⑦② Erfinder: **Weichbrodt, Maria, Dr.**
Bachstrasse 5
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

⑦② Erfinder: **Hase, Christian, Dr.**
Millrather Weg 29
D-4006 Erkrath 1(DE)

⑤④ **Verwendung von Fettsäurecyanamidsalzen als Tenside zum Reinigen von harten Oberflächen.**

⑤⑦ C₈-18-Fettsäurecyanamide in Form ihrer wasserlöslichen Salze sind synergistischer Bestandteil in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, besonders in Kombination mit anionischen, nichtionischen oder amphoteren Tensiden, vorteilhaft zum Beispiel in Geschirrspülmitteln mit Sulfonat- und Sulfat-tensiden. Mengenverhältnis 1:9 bis 9:1. Eine weitere Wirkungssteigerung wird durch Zusatz von wasserlöslichen Polymeren wie Polyethylenglykolen, Polyvinylalkoholen, Polyvinylpyrrolidonen, Celluloseethern, Polysacchariden, Proteinen oder Polyacrylamiden erzielt.

4000 Düsseldorf, den
Henkelstraße 67

0131138

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr. Wf/hh/Ne

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

D 6419 EP

"Verwendung von Fettsäurecyanamiden als Tenside zum
Reinigen von harten Oberflächen"

Die Acylcyanamide, insbesondere die Fettsäurecyanamide
5 und ihre Eignung als seifenähnliche Netz- und Dispergier-
mittel sind bereits seit den dreißiger Jahren bekannt. So
beschreiben die deutsche Patentschrift 708 428 und die
britische Patentschrift 428 091 die Herstellung der Acyl-
cyanamide und ein Verfahren zur Behandlung von Textilien
10 mit diesen Substanzen.

Bei der Entwicklung der modernen Reinigungsmittel für
harte Oberflächen macht man von der Wirkungssteigerung,
die bestimmte Tensidgemische und Tensid/Polymeren-Ge-
15 mische im Vergleich zu den jeweiligen Einzelwirkstoffen
zeigen, Gebrauch. Auf diese Weise ist es möglich, hohe
Reinigungsleistung mit schonender Oberflächenbehandlung
und guter Hautverträglichkeit zu verbinden, da man den
erwarteten Reinigungseffekt mit geringer Anwendungskon-
20 zentration und ohne Verwendung von stark alkalischen oder
stark sauren Zusätzen erzielen kann. So verwendet man
Gemische aus einem synthetischen anionischen Sulfonatten-
sid, beispielsweise Alkylbenzolsulfonat, und einem syn-
thetischen anionischen Sulfattensid, beispielsweise ein
25 Fettalkoholpolyglykoethersulfat, als synergistisch wirk-
same Tensidkomponente in Geschirrspülmitteln. Auch Kombi-
nationen von nichtionischen Tensiden und synthetischen
anionischen Tensiden sind als die wirksamen Bestandteile

...

von Reinigungsmitteln beschrieben worden, beispielsweise die Kombination aus ethoxylierten Diolen und Alkylbenzolsulfonat oder Alkansulfonat (deutsche Offenlegungsschrift 27 09 690). Eine weitere Wirkungssteigerung wird durch
5 einen Zusatz von bestimmten wasserlöslichen Polymeren aus der Gruppe der Polyethylenglykole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Celluloseether, Polysaccharide, Proteine und Polyacrylamide zu den Reinigungsmitteln auf Basis nichtionischer und/oder anionischer synthetischer
10 Tenside erzielt, wobei bereits geringe Polymeren-Zusätze eine signifikante Wirkungssteigerung hervorrufen (deutsche Offenlegungsschriften 28 40 463 und 29 13 049).

15 Es wurde nun gefunden, daß sich die Fettsäurecyanamide, insbesondere solche mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, in Form ihrer wasserlöslichen Salze in hervorragender Weise als tensidischer Wirkstoff zum
20 Reinigen von harten Oberflächen und als Bestandteil von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen eignen. Überraschenderweise führt der Einsatz der Fettsäurecyanamide zusammen mit einem weiteren synthetischen Tensid zu einer stark ausgeprägten Wirkungssteigerung; eine derartige
25 Wirkungssteigerung tritt auch auf, wenn die Fettsäurecyanamide zusammen mit geringen Mengen an wasserlöslichen polymeren Substanzen eingesetzt werden, selbst wenn keine weiteren Tenside zugegen sind.

30 Unter Mitteln für das Reinigen von harten Oberflächen werden feste, pulverförmige, pastenförmige und flüssige Mittel verstanden, die im Haushalt, in der Industrie und von gewerblichen Reinigungsbetrieben zur schonenden Reinigung verschmutzter Oberflächen verwendet werden. Neben den sogenannten Geschirrspülmitteln für die manuelle Reinigung von Geschirr werden somit Reinigungsmittel für

...

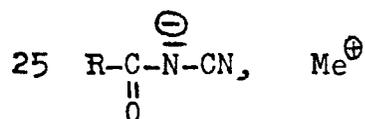
harte Oberflächen aus Metall, lackiertem Holz, Kunststoff, keramischen Erzeugnissen wie Porzellan, Fliesen, Kacheln, Glas und dergleichen verstanden. Diese Reinigungsmittel lassen sich unverdünnt oder verdünnt anwenden, beispielsweise indem man sie auf ein feuchtes saugfähiges Tuch oder einem Schwamm aufbringt und damit die harten Oberflächen wischt und somit von Staub, Fett, Schmutz und Flecken reinigt, oder daß man die zu reinigenden Gegenstände in verdünnte wäßrige Lösungen der
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60
 65
 70
 75
 80
 85
 90
 95
 100
 105
 110
 115
 120
 125
 130
 135
 140
 145
 150
 155
 160
 165
 170
 175
 180
 185
 190
 195
 200
 205
 210
 215
 220
 225
 230
 235
 240
 245
 250
 255
 260
 265
 270
 275
 280
 285
 290
 295
 300
 305
 310
 315
 320
 325
 330
 335
 340
 345
 350
 355
 360
 365
 370
 375
 380
 385
 390
 395
 400
 405
 410
 415
 420
 425
 430
 435
 440
 445
 450
 455
 460
 465
 470
 475
 480
 485
 490
 495
 500
 505
 510
 515
 520
 525
 530
 535
 540
 545
 550
 555
 560
 565
 570
 575
 580
 585
 590
 595
 600
 605
 610
 615
 620
 625
 630
 635
 640
 645
 650
 655
 660
 665
 670
 675
 680
 685
 690
 695
 700
 705
 710
 715
 720
 725
 730
 735
 740
 745
 750
 755
 760
 765
 770
 775
 780
 785
 790
 795
 800
 805
 810
 815
 820
 825
 830
 835
 840
 845
 850
 855
 860
 865
 870
 875
 880
 885
 890
 895
 900
 905
 910
 915
 920
 925
 930
 935
 940
 945
 950
 955
 960
 965
 970
 975
 980
 985
 990
 995

15

Die Fettsäurecyanamide werden zweckmäßigerweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, d. h. als Alkalimetallsalz, wie z. B. das Lithium-, Natrium-, Kaliumsalz oder als Ammonium- oder Alkanolammoniumsalz verwendet.

20

Die erfindungsgemäß verwendeten Fettsäurecyanamide lassen sich auch durch die folgende allgemeine Formel



wiedergeben, in der somit R der Fettalkyl/alkenylrest
 30 und Me^{\oplus} das zugehörige Kation gemäß obiger Definition bedeuten.

...

Als weitere synthetische Tenside, die mit den Fettsäure-
cyanamiden eine unerwartete Wirkungssteigerung ergeben,
eignen sich übliche synthetische Tenside vom Typ der an-
ionischen, nichtionischen und amphoteren Tenside; diese
5 werden im weiteren Verlauf der Beschreibung ausführlicher
erläutert. Neben den synthetischen Tensiden können auch
übliche Seifen, d. h. die oberflächenaktiven Alkali- und
Alkanolaminsalze von Fettsäuren eingesetzt werden.
Besonders bevorzugt sind Tensidkombinationen mit synthe-
10 tischen anionischen Tensiden vom Typ der Sulfonat- und
Sulfattenside.

Die genannten synthetischen Tenside werden im allgemeinen
in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% (bezogen auf das Reini-
15 gungsmittel in konzentrierter Form) zusammen mit den
Fettsäurecyanamiden eingesetzt.

Zu den wasserlöslichen organischen Polymeren, die in ge-
ringen Mengen, d. h. in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% (be-
20 zogen auf das verwendete Reinigungsmittel in konzentrier-
ter Form), eingesetzt werden, gehören die wasserlöslichen
Polyethylenglykole mit einem Molgewicht zwischen 300 000
und 4 000 000; die wasserlöslichen Polyvinylalkohole mit
Molgewichten von etwa 13 400 bis 250 000; die wasserlös-
25 lichen Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten im Bereich
von 10 000 bis 1 000 000 sowie die wasserlöslichen Cellu-
loseether, Polysaccharide, Proteine und Polyacrylamide,
die mittlere Molekulargewichte von 5 000 bis 10 000 000,
vorzugsweise 20 000 bis 2 000 000, aufweisen und außerdem
30 durch eine Ladungsdichte von größer als 0 aber nicht
größer als 0,5 gekennzeichnet sind. Diese erfindungsge-
mäß als reinigungsverstärkende Zusätze brauchbaren
wasserlöslichen Polymeren werden ebenfalls im weiteren
Verlauf der Beschreibung näher erläutert.

...

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Salzen der Fettsäure-
cyanamide handelt es sich um bei Raumtemperatur feste,
farblose bis leicht gelbliche Substanzen von spröder bis
wachsartiger Beschaffenheit. Sie erweichen bei höheren
5 Temperaturen und schmelzen oberhalb 100 bis 150 °C. Die
Fettsäurecyanamidsalze können aus Carbonsäurederivaten
und Cyanamid mit nachfolgender Neutralisation durch ge-
eignete Basen hergestellt werden (siehe deutsche Patentschrift
708 428 oder A. E. Kretov und A. P. Momsenko J. of Org. Chem. of
10 the USSR 1 (1965), Seiten 1765 - 1767). Ein einfaches Herstellungsverfahren
aus Salzen des Cyanamids und Carbonsäureestern
ist in der deutschen Patentanmeldung P 32 02 213.1 be-
schrieben. Bei diesem Verfahren fallen die Fettsäurecyan-
amidsalze in wasserfreier Form an. Dies ist ein gegenüber
15 herkömmlichen Tensiden bemerkenswerter Vorteil, der es
möglich macht, auch pulverförmige Reinigungsmittel mit
hohem Tensidgehalt zu formulieren. Neben der leichten
Herstellbarkeit besitzen die Salze der Fettsäurecyanamide
noch den Vorzug, daß ihre Herstellung aus nachwachsenden
20 Rohstoffen, hier Fettsäurederivaten, und dem aus Kalk-
stickstoff leicht zugänglichen Cyanamid möglich ist.
Damit verringert sich beim Einsatz dieser Tenside die
Abhängigkeit von Rohstoffen auf Erdölbasis, wie dies z.
B. beim Alkylbenzolsulfonat der Fall ist. Im übrigen sind
25 die Fettsäurecyanamide wegen ihrer guten biologischen Ab-
baubarkeit und ihrer toxikologischen Unbedenklichkeit als
ausgesprochen umweltfreundliche Verbindungen anzusehen.

...

Bevorzugt verwendet werden die Natriumsalze der Fettsäurecyanamide, insbesondere diejenigen, die sich von C₁₂ - bis C₁₆-Fettsäuren ableiten. Diese Verbindungen können leicht aus Mononatriumcyanamid und den Methyl-
5 estern natürlichen Fettsäuren und Fettsäuregemischen, wie z. B. Cocosfettsäuremethylester hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmittel zeichnen sich aufgrund ihres Gehaltes an Fettsäurecyanamiden
10 außerdem durch eine gute Hautverträglichkeit aus.

Bei der bevorzugten Verwendung der Fettsäurecyanamidsalze zusammen mit einem Tensid aus der Gruppe der synthetischen anionischen, nichtionischen und amphoteren Tenside
15 liegt das Mengenverhältnis von Fettsäurecyanamidsalz und dem Co-Tensid im Bereich von 9 : 1 bis 1 : 9. Dabei enthalten die erfindungsgemäß eingesetzten Mittel im allgemeinen das Fettsäurecyanamidsalz in Mengen von 1 bis 90 Gew.-%.

20

Bei der gemeinsamen Verwendung von Fettsäurecyanamidsalz und wasserlöslicher polymerer Substanz nach der obigen Definition wird das wasserlösliche Polymere bezogen auf die Menge an Fettsäurecyanamidsalz immer eindeutig im
25 Unterschluß eingesetzt, wobei die Menge des wasserlöslichen Polymeren vorzugsweise nicht mehr als 1/5 und insbesondere nicht mehr als 1/10 der Menge des Fettsäurecyanamidsalzes beträgt.

30 Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Fettsäurecyanamidsalz zusammen mit einem weiteren synthetischen Tensid sowie einem Zusatz des reinigungsverstärkenden Polymeren verwendet.

...

Die konfektionierten pulverförmigen, pastenförmigen und flüssigen Reinigungsmittel, die erfindungsgemäß verwendet werden, enthalten vorzugsweise

- 5 a) 1 bis 90 Gew.-% der oben definierten Fettsäurecyanamidsalze; daneben sind
- b) 0 bis 90 Gew.-% eines synthetischen Tensids aus der Gruppe der anionischen nichtionischen und amphoteren Tenside und deren Mischungen, sowie
- 10 c) 0 bis 2 Gew.-% eines wasserlöslichen organischen Polymeren vorhanden; wobei der Rest bis 100 Gew.-%, d. h.
- d) 10 bis 99 Gew.-% aus sonstigen in Mitteln zum Reinigen von harten Oberflächen üblichen Bestandteilen bestehen.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmittel sind im allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt, d. h. ihre wäßrigen Gebrauchslösungen sollen bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20, insbesondere 5 bis 15

20 g/l Wasser bzw. wäßriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, insbesondere 7,5 bis 9,5 besitzen. Aus diesem Grunde können die Reinigungsmittel unter den üblichen Bestandteilen eine sauer oder alkalisch reagierende Substanz, die mit den übrigen Bestandteilen verträglich

25 lich ist, zur Regulierung des pH-Werts enthalten.

Ein neutral reagierendes Reinigungsmittel entspricht allgemein der folgenden Rahmenrezeptur:

- 30 a) 1 bis 90 Gew.-% des oben definierten Fettsäurecyanamidsalzes, vorzugsweise des C_{12} - bis C_{16} -Fettsäurecyanamidnatriumsalzes,

...

- b) 0,5 bis 90 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe der synthetischen anionischen, nichtionischen und amphoteren Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der synthetischen Aniontenside, wobei das Verhältnis von a : b zwischen 9 : 1 bis 1 : 9 liegt,
- c) 0 bis 1 Gew.-% eines wasserlöslichen organischen Polymeren gemäß obiger Definition,
- d) 1 bis 15 Gew.-% in Reinigungsmitteln üblichen Bestandteilen aus der Gruppe der pH-regulierenden Puffersysteme, Lösungsmittel, Hydrotrope, Viskositätsregler, antimikrobielle Substanzen, Farb- und Duftstoffe, sowie
- e) 8,0 bis 97,5 Gew.-% Wasser oder feste Trägersubstanzen.

15

Ein schwach alkalisch reagierendes Reinigungsmittel hat allgemein die folgende Rahmenrezeptur:

- a) 1 bis 90 Gew.-% des Fettsäurecyanamidsalzes nach obiger Definition, vorzugsweise des C₁₂- bis C₁₆-Fettsäurecyanamidnatriumsalzes,
- b) 0 bis 90 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe der synthetischen anionischen, nichtionischen und amphoteren Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der synthetischen anionischen Tenside, wobei das Verhältnis von a : b zwischen 1 : 1 und 1 : 9 liegt,
- c) 0 bis 1 Gew.-% eines wasserlöslichen organischen Polymeren gemäß obiger Definition, wobei wenigstens eine der Komponenten b oder c zugegen ist,
- d) 1 bis 90 Gew.-% an sonstigen, in Spül- und Reinigungsmitteln üblichen Bestandteilen aus der Gruppe der Builder-Substanzen, Lösungsmittel, Hydrotrope, Viskositätsregler, antimikrobielle Substanzen, Abrasivstoffe, Farb- und Duftstoffe, sowie

...

e) 9 bis 98 Gew.-% Wasser oder inerte feste Trägersubstanzen.

5 Unter festen Trägersubstanzen werden neutral reagierende organische oder anorganische Salze, feindisperse Kieselsäuren, Schichtsilikate und Alumosilikate und ähnliche mit den übrigen Bestandteilen verträgliche Substanzen verstanden.

10 Es folgen nun Erläuterungen zu den wesentlichen gemeinsam mit den Fettsäurecyanamidsalzen verwendeten Reinigungsmittelbestandteilen.

15 Als synthetische Aniontenside, die zusammen mit den Fettsäurecyanamidsalzen verwendet werden können, eignen sich insbesondere solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate.

Bei den Tensiden vom Sulfonattyp handelt es sich in erster Linie um die Alkylbenzolsulfonate mit C₉₋₁₅-Alkylgruppen und die Ester von α -Sulfofettsäuren, z. B. α -sulfo-
20 sulfonierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonattyp sind die Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation
25 und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Olefinsulfonate, das sind Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie
30 beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer und saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält.

...

Besonders geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester von primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. von Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen, und solche von sekundären Alkoholen dieser Kettenlängen. Daneben kommen die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole in Betracht. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Alle diese anionischen Tenside werden bevorzugt in Form der Salze eingesetzt, insbesondere in Form der Natriumsalze, aber auch als Kalium- oder Ammoniumsalze oder als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin.

Besonders günstige anwendungstechnische Eigenschaften weisen solche Reinigungsmittel auf, die 1 bis 60 Gew.-% Fettsäurecyanamidsalz und 1 bis 30 Gew.-% synthetisches anionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Estersulfonate, Alkoholsulfate und deren Mischungen neben anderen üblichen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten.

Als nichtionische Tenside eignen sich Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole, Carbonsäuren und Carbonsäureamide. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel

...

Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole der entsprechenden Kettenlängen, oder an entsprechende sekundäre Alkohole, sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den Alkylresten.

- 5 Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolyther mit 2 bis 7 Ethylenglykolytherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden. Von besonderem praktischem Interesse sind
- 10 wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit vor allem die Ethoxylierungsprodukte von primären aliphatischen Alkanolen und Alkenolen.
- 15 Typische Vertreter für die erfindungsgemäß verwendbaren nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2 bis 7 sind beispielsweise die Verbindungen Kokosfettalkohol-3-EO (EO = Ethylenoxid), Talgfettalkohol-5-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-5-EO (Jodzahl
- 20 30 bis 50), Talgfettalkohol-7-EO, synth.-C₁₂-C₁₆-Fettalkohol-6-EO, C₁₁-C₁₅-Oxoalkohol-3-EO, C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol-7-EO, i-C₁₅-C₁₇-Alkandiol-5-EO (i = innenständig); sek.-C₁₁-C₁₅-Alkohol-4-EO.
- 25 Beispielhafte Vertreter für die nichtionischen Tenside mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 8 bis 20, insbesondere 9 bis 15, sind die Verbindungen Kokosfettalkohol-12-EO, synth.-C₁₂/C₁₄-Fettalkohol-9-EO, Oleyl-/Cetylalkohol-10-EO, Talgfettalkohol-14-EO, C₁₁-C₁₅-Oxoalko-
- 30 hol-13-EO, C₁₅-C₁₈-Oxoalkohol-15-EO, i-C₁₅-C₁₇-Alkandiol-9-EO, C₁₄/C₁₅-Oxoalkohol-11-EO, sek.-C₁₁-C₁₅-Alkohol-9-EO.

...

Ferner sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylen-
5 diamin-poly-propylenglykol und an Alkylpolypropylenglykole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder Sulfoxide sind verwendbar, be-
10 spielsweise die Verbindungen N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid.

Geeignete amphotere Tenside sind solche, die im Molekül
15 sowohl saure Gruppen, wie z. B. Carboxyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphonsäure- und Phosphorsäureteilestergruppen, als auch basische Gruppen, wie z. B. primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Amphotere Verbindungen mit quartären
20 Ammoniumgruppen gehören zum Typ der Betaine oder zwitterionischen Tenside. Hierbei handelt es sich insbesondere um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem
C₈-C₁₈-Rest besteht und ein weiterer eine anionische
25 wasserlöslich machende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält. Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat,
3-(N-Talgalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat,
30 nat, 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat, 3-(N-Kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat, N-Tetradecyl-N,N-dimethyl-ammonioacetat, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat.

...

Zu den erfindungsgemäß verwendbaren wasserlöslichen organischen Polymeren gehören wasserlösliche Polyethylenglykole mit einem Molgewicht zwischen 300 000 und 4 000 000, vorzugsweise zwischen 500 000 und 1 000 000, die in bekannter Weise dadurch hergestellt werden, daß man Ethylenglykole einem Polykondensationsprozeß unterwirft. Man kann sie auch als Kondensationspolymere des Ethylenoxids mit Ethylenglykol 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 Polyethylenglykole zwischen 4 800 und 64 600 variieren kann. Derartige Polymere sind auch im Handel erhältlich und werden z. B. von der Firma Union Carbon Carbide Corporation (UCC) unter dem Namen "POLYOX[®]" vertrieben.

Zu den wasserlöslichen nichtionischen Polymeren gehören ferner die Polyvinylalkohole und die Polyvinylpyrrolidone. Polyvinylalkohole können durch Hydrolyse von Polyvinylacetat hergestellt werden. Sie besitzen die allgemeine Formel $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)_n$ und Molgewichte von etwa 13 400 bis 250 000, vorzugsweise 80 000 bis 100 000. Sie können von der Hydrolysereaktion noch geringe Anteile an Acetylresten enthalten, diese sollen jedoch weniger als 40, vorzugsweise weniger als 15 und insbesondere weniger als 2 und möglichst 0 Prozent betragen. Polyvinylalkohole werden beispielsweise von der Firma Wacker-Chemie unter der Bezeichnung "POLYVIOL[®]" oder von der Firma Nippon Gohsei unter der Bezeichnung "GOHSENOLE[®]" gehandelt.

Polyvinylpyrrolidone sind ebenfalls handelsübliche Polymere. Sie werden unter anderem von der Firma BASF unter dem Namen "LUVISKOLE[®]" vertrieben. Ihr Polymerisationsgrad liegt für den erfindungsgemäßen Einsatz zwischen 100 und 9 000, vorzugsweise zwischen 350 und 7 500, die Mol-

...

gewichte zwischen etwa 10 000 und 1 000 000, vorzugsweise zwischen etwa 30 000 und 850 000.

Celluloseether, Polysaccharide, Proteine und Polyacryl-
5 amide stellen je nach Substitutions- beziehungsweise
Umsetzungsgrad wasserlösliche sogenannte schwachanioni-
sche Polymere dar. Darunter versteht man solche Polymere,
deren Ladungsdichte größer als 0, aber nicht größer als
0,5, vorzugsweise größer als 0, aber nicht größer als 0,2
10 und insbesondere größer als 0, aber nicht größer als 0,01
ist. Die Definition für die Ladungsdichte entspricht
dabei folgender Formel:

Ladungsdichte:
$$\frac{\text{Anzahl dissoziierbarer Gruppen pro Makromolekül}}{\text{Polymerisationsgrad } n}$$

15

Zu den Celluloseethern mit einer Ladungsdichte größer als
0, aber nicht größer als 0,5, vorzugsweise größer als 0,
aber nicht größer als 0,2 gehören vor allem solche, deren
20 2-prozentige wässrige Lösung bei 20 °C eine Viskosität von
größer als 50 m Pa . s, vorzugsweise von größer als
100 m Pa . s aufweist. Hierzu gehören die von der Firma
Henkel unter der Typensammelbezeichnung "CULMINAL[®]"
gehandelten Methylcellulosen (MC), Methylhydroxyethylcel-
25 lulosen (MHEC), Methylhydroxypropylcellulosen (MHPC),
Carboxymethylmethylcellulose (CMMC) und Hydroxyethylcel-
lulosen (HEC), außerdem Methylhydroxybutylcellulose
(MHBC) und Hydroxybutylcellulose, wie sie von der Dow
Chemicals unter dem Markennamen Methocel[®] gehandelt wer-
30 den. Diese Celluloseether werden aus der Klasse der
anionischen Polymeren bevorzugt.

Polysaccharide kommen insbesondere in Derivatform, zum Beispiel als Stärkeether (zum Beispiel Solvitose[®] der Firma W. A. Scholtens, Holland) in Betracht, wobei auch hier die Ladungsdichte von 0,5 bis kleiner als 0,2 ausschlaggebend ist. Ebenso gehören Alginat ("ALGIPON[®]" der Firma Henkel) zu dieser Polymerenklasse.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinen handelt es sich beispielsweise um Natriumcaseinat und Gelatine, die beide unter anderem von der Firma Milac, Hamburg vertrieben werden.

Polyacrylamide, d. h. Polymere und Copolymere des Acrylamids mit der allgemeinen Formel $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-)_n$ mit Molgewichten von 300 000 bis 6 000 000, vorzugsweise 500 000 bis 2 000 000 werden unter anderem von der Firma Schuchardt vertrieben und eignen sich ebenfalls für den erfindungsgemäßen Einsatz.

Zur pH-Wert-Regulierung eignen sich als saure Substanzen übliche anorganische oder organische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate der Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder andere Säuren des Phosphors, insbesondere die anhydri-
drischen Säuren des Phosphors bzw. deren Salze oder deren sauer reagierende feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäuren oder der anhydri-
drischen Phosphorsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und dergleichen. Als basische Substanzen können auch organische oder anorganische Verbindungen wie Alkanolamine, nämlich Mono-, Di- oder Triethanolamin oder Ammoniak zugesetzt werden. Zur Einstellung eines schwach alkalischen pH-Wertes sind ferner

...

alkalisch reagierende Builder-Substanzen und Waschalkalien, wie z. B. Natriumtripolyphosphat, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat und -bicarbonat, Natriumsilikat sowie die Natriumalumosilikate geeignet.

5

Zur Herstellung der Reinigungsmittel in flüssiger Form kann man an sich bekannte Lösungsvermittler einarbeiten, wozu außer den wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln wie insbesondere niedermolekularen aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen auch die sogenannten hydrotropen Stoffe vom Typ der niederen Alkylarylsulfonate beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat 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 verschiedenenartigen mehrwertigen Alkoholen oder die Teilether aus mehrwertigen Alkoholen.

10

20 Hierzu gehören beispielsweise Di- oder Triethylenglykopolyglycerine sowie die Teilether aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder Glycerin mit aliphatischen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden einwertigen Alkoholen.

25

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

30 Terpenalkohole in Betracht.

...

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

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

Als antimikrobielle Mittel kommen vorzugsweise Formaldehyd-Aminoalkohol-Kondensationsprodukte zum Einsatz. Die Produkte werden durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von
15 Formaldehyd mit Aminoalkoholen, z. B. 2-Aminoethanol, 1-Aminoethanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Aminoiso-butanol, 2(2'-Aminoethyl)-aminoethanol hergestellt.

Weiterhin können die Reinigungsmittel beliebige organische oder anorganische Abrasivstoffe enthalten. Für die
20 Herstellung von Scheuerpulvern ist die pulverförmige Konsistenz der Fettsäurecyanamidsalze wiederum von besonderem Vorteil.

...

...

B E I S P I E L E

Zum Nachweis des Reinigungseffektes der erfindungsgemäß
eingesetzten Tensidkombination beim manuellen Geschirr-
5 spülen wurde der sogenannte Tellertest durchgeführt. Die
Methodik ist in der Zeitschrift "Fette, Seifen, Anstrich-
mittel", 74 (1972), Seiten 163 bis 165 beschrieben.

Es wurden Teller mit einer Mischanschmutzung aus Eiweiß,
10 Fett und Kohlenhydraten angeschmutzt und bei 45 °C
gespült. Die Prüfprodukte wurden mit einer Dosierung von
0,1 g/l bei pulverförmigen und 0,4 g/l bei flüssigen
Produkten eingesetzt. Als Maß für die Spülwirkung dient
die Anzahl an Tellern, die mit 5 l Spülflotte sauber
15 gespült werden = Tellerzahl.

Beispiel 1Pulverförmiges Spül- und Reinigungsmittel

20 Es wurden folgende Bestandteile in Gewichtsprozent
gemischt:

54	%	C ₁₂ -C ₁₆ -Fettsäurecyanamid-Na-Salz
18	%	C ₁₁ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
25	13,5	% C ₁₂ -C ₁₄ -Fettalkohol-2EO-Sulfat, Na-Salz
	4,5	% Kokosfettsäurediethanolamid
	0,8	% Borax wasserfrei
	1,0	% Borsäure
		Rest auf 100 % Na-Sulfat, Farb- und Duftstoffe

30

Mit einem Mittel nach diesem Beispiel ließen sich 21
Teller reinigen.

Bei mengengleichem Austausch der Tensidkombination aus Beispiel 1 gegen folgende Einzeltenside ergeben sich unter gleichen Testbedingungen folgende Prüfwerte:

- 5 Bei C_{12} - C_{14} -Fettalkohol-2EO-Sulfat, Na-Salz: Tellerzahl = 15,
bei C_{11} - C_{13} -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz: Tellerzahl = 11.

Man erkennt die synergistische Wirkung der Tensidkombination mit einem Gehalt an C_{12} - C_{16} -Fettsäurecyanamid-Na-Salz.

Beispiel 2

15 Flüssiges Spül- und Reinigungsmittel
(Mengen in Gewichtsprozent)

- 16 % C_{14} -Fettsäurecyanamid-Na-Salz
4 % C_{12} - C_{14} -Fettalkohol-2EO-Sulfat, Na-Salz
20 5 % Ethanol
5 % Harnstoff
0,1 % 2-Hydroxy-2',4,4'-trichlordiphenylether als Antimikrobikum
Rest auf 100 % Wasser, Farb- und Duftstoffe

25 Tellerzahl = 22.

Ersetzt man in Beispiel 2 das Fettsäurecyanamidsalz gegen C_{11} - C_{13} -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz, so ergibt der
30 gleiche Test eine Tellerzahl von 16.

...

Beispiel 3Flüssiges Spül- und Reinigungsmittel

(Mengen in Gewichtsprozent)

- 5
- | | | |
|------|----------------------------------|----------------------------------|
| 12 % | C ₁₂ -C ₁₆ | -Fettsäurecyanamid-Na-Salz |
| 12 % | C ₁₂ -C ₁₄ | -Fettalkohol-2EO-Sulfat, Na-Salz |
| 4 % | | Ethanol |
| 8 % | | Harnstoff |
- 10 Rest auf 100 % Wasser, Farb- und Duftstoffe.

Tellerzahl = 23.

- Ersetzt man in diesem Beispiel das Fettsäurecyanamidsalz
15 gegen das Alkylbenzolsulfonat, so ergibt sich eine
Tellerzahl von 17.

- Die folgenden Beispiele betreffen flüssige Allzweckreini-
gungsmittel. Das Reinigungsvermögen der Rezepturen mit
20 der Kombination Fettsäurecyanamidsalz plus weiteres
Tensid bzw. polymere Substanz wurde nach der folgenden
Methode ermittelt:

Testmethode

- 25
- Das zu prüfende Reinigungsmittel wird auf eine künstlich
angeschmutzte Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstli-
che Anschmutzung wird ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl,
Triglycerid gesättigter Fettsäuren und niedersiedendem
30 aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet. Die Testfläche
von 26 x 28 cm wird mit Hilfe eines Flächenstreichers
gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung be-
schichtet.

...

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
5 und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d. h., der Weißgrad der so gereinigten Kunststoffoberfläche wird mit einem photoelektronischen Farbmeßgerät LF 90 (Dr. B. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard dient die saubere weiße Kunststoffoberfläche.

10

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 Versu-
15 chen 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.

20

Diese Methode gestattet einen gut reproduzierbaren Vergleich, solange gleichartige Testmaterialien verwendet werden.

25 Beispiel 4Schwach alkalisches, flüssiges Reinigungsmittel

(Mengen in Gewichtsprozent)

- 30 2 % Laurinsäurecyanamid-Na-Salz
8 % C₁₁-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
3 % Pentanatriumtripolyphosphat
2 % Na-Cumolsulfonat
Rest auf 100 % Wasser, Farb- und Duftstoffe

Zum Vergleich wurde ein handelsüblicher Haushaltsreini-
ger, der 8,5 % C_{12} - C_{18} -Alkansulfonat + 2,8 % aliphati-
sches nichtionisches Tensid und ferner 4 % Pentanatrium-
tripolyphosphat enthielt, geprüft. Er zeigte als 1%ige
5 Lösung einen Wert von 42 % RV.

Zum weiteren Vergleich wurde in Beispiel 5a) das Fettsäu-
recyanamidsalz mengengleich durch C_{12} - C_{18} -Alkansulfonat
ersetzt. Man erhielt dann einen Wert von 50 % RV. Das
10 Beispiel zeigt, daß Fettsäurecyanamidsalze auch durch
geringe Zusätze an Polymeren eine große Steigerung der
Reinigungswirkung erfahren, so daß Reinigungsmittel, die
diese enthalten, denen des Standes der Technik überlegen
sind.

15

Beispiele 6a) und b)

Flüssiges, schwach alkalisches Reinigungsmittel
(Mengen in Gewichtsprozent)

20

- 2 % Fettsäurecyanamid-Na-Salz
a) Fettsäurerest = C_{12} - C_{16}
b) Fettsäurerest = C_{14} - C_{18}
- 8 % C_{11} - C_{13} -Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
- 25 3 % Pentanatriumtripolyphosphat
0,2 % Polyox WSR 205, wie in den Beispielen 5
5 % Harnstoff
2 % Butylglykol
Rest auf 100 % Wasser, Farb- und Duftstoffe
- 30 RV der 1%igen Lösung, Beispiel 6a): 85 %
6b): 75 %

...

Ersetzte man in diesen Beispielen die Fettsäurecyanamid-
salze mengengleich durch ein C₁₁-C₁₄-Alkandiol + 10 EO,
so erhielt man den Wert: 70 % RV. Das Beispiel zeigt, daß
bei gleichzeitiger Verwendung einer synergistisch wirken-
5 den Tensidkombination mit Fettsäurecyanamidsalzen und
eines Polymeren eine höhere Wirkungssteigerung erzielt
wird als mit bekannten und bereits als hochwirksam
eingestufteten Substanzen.

10 Beispiele 7a) und b)Schwachalkalisches, desinfizierend wirkendes
Reinigungsmittel

(Mengen in Gewichtsprozent)

15

6 % Fettsäurecyanamid-Na-Salz

Fettsäure = C₁₂-C₁₆6 % C₁₁-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz

0,1 % bzw. 0,3 % Polymeres

20

a) 0,1 % Polyox WSR 205 gemäß

Beispiele 5

b) 0,3 % Methylhydroxypropylcellulose

3 % Cumolsulfonat

15 % Anlagerungsprodukt von Formaldehyd an

25

Monoethanolamin als Antimikrobikum

Rest auf 100 % Wasser, Farb- und Duftstoffe

RV der 1%igen Lösungen Beispiel 7a): 85 %

7b): 73 %

30

Diese Beispiele zeigen, daß die Fettsäurecyanamidsalze
auch in Abwesenheit von Gerüstsubstanzen hohe Reinigungs-
leistungen erbringen.

...

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verwendung von Fettsäurecyanamiden, insbesondere solchen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Fettsäurerest, in
5 Form der wasserlöslichen Salze als tensidischer Wirkstoff zum Reinigen von harten Oberflächen und als Bestandteil von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen.
2. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach Anspruch 1 in
10 Kombination mit einem weiteren synthetischen Tensid.
3. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach den Ansprüchen 1 oder 2 in Kombination mit einem Tensid aus der Gruppe der synthetischen anionischen, nichtionischen und ampho-
15 teren Tenside bei einem Mengenverhältnis von Fettsäurecyanamidsalz zu dem weiteren synthetischen Tensid von 9 : 1 bis 1 : 9.
4. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach den Ansprüchen
20 1 bis 3 in Kombination mit synthetischen anionischen Tensiden vom Typ der Sulfonat- und Sulfattenside.
5. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach Anspruch 1 in
Kombination mit wasserlöslichen polymeren Substanzen.
25
6. Verwendung des Fettsäurecyanamids nach einem der Ansprüche 1 bis 5 in Kombination mit einer solchen Menge der wasserlöslichen polymeren Substanz, daß diese nicht mehr als 1/5 und insbesondere nicht mehr als 1/10 der
30 Menge des Fettsäurecyanamidsalzes beträgt.

...

7. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach einem der Ansprüche 1 bis 6 in Kombination mit einem weiteren synthetischen Tensid sowie mit einem Zusatz der wasserlöslichen polymeren Substanz.

5

8. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Mitteln, welche die wasserlöslichen organischen Polymeren in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% enthalten.

10

9. Verwendung der Fettsäurecyanamide nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Mitteln, die das Fettsäurecyanamid-salz in Mengen von 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 60 und insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, zusammen mit 0,5 bis 90

15 Gew.-% eines Tensids aus der Gruppe der synthetischen anionischen, nichtionischen und amphoteren Tenside, insbesondere zusammen mit 1 bis 30 Gew.-% dieser Tenside, enthalten.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
D, A	DE-C- 708 428 (BÖHME FETTCHEMIE GMBH) * Seite 1; Anspruch *		C 11 D 1/50 C 11 D 1/83 C 07 C 125/08
D, A	--- GB-A- 428 091 (H. HUNSDIECKER) * Anspruch *		
D, A P	--- DE-A-3 202 213 (HENKEL KGaA) * Anspruch 1 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 11 D 1/00 C 07 C 125/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 30-08-1984	Prüfer SCHULTZE D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	