

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 85110252.5

⑤① Int. Cl.⁴: **C 11 D 1/44**
C 11 D 3/30

⑲ Anmeldetag: 16.08.85

③① Priorität: 23.08.84 DE 3431003

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.02.86 Patentblatt 86/9

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

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(DE)

⑤④ **Flüssiges Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Synergistisch wirkende Kombination aus Addukten von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid an aliphatische vicinale, innen- oder endständige Hydroxyamine mit linearer Alkylkette (C₁₀-C₂₀) und 1 bis 4 C-Atomen im Alkylaminrest und linearen Alkylbenzolsulfonaten oder Alkansulfonaten (C₈-C₂₀) im Mengenverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 15.

4000 Düsseldorf, den 21.08.1984
Henkelstraße 67

0172534
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Wf/Ne

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

D 7020 EP

"Flüssiges Reinigungsmittel"

- Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines flüssigen Mittels in Form mehr oder weniger verdünnter, vorzugsweise wäßriger Lösungen mit einem Gehalt an nichtionischen Addukten von Ethylen-
- 5 oxid an aliphatische Hydroxyamine mit linearer Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, anionischen Tensiden sowie gegebenenfalls sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel, das als Gehalt an nichtionischen Addukten und anionischen Tensiden 2 bis 30, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent eines Gemisches aus a)
- 10 Addukten von 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis 12 Mol Ethylenoxid an aliphatische Hydroxyamine mit linearer Alkylkette von 10 bis 20, vorzugsweise 11 bis 18 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylaminrest und b) linearen Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder linearen Alkansulfonsäuren mit jeweils 8 bis 20 Kohlen-
- 15 stoffatomen im Alkylrest oder deren wasserlöslichen Alkali- und Erdalkali- und/oder Ammoniumsalze im Verhältnis a : b wie 1 : 1 bis 1 : 15, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 9 aufweist, zum Reinigen harter Oberflächen.
- Textilwaschmittel, die insbesondere für die sogenannte Kaltwäsche
- 20 geeignet sind und neben wenigstens einem Tensid aus der Gruppe der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Tenside nicht-ionische Addukte von Ethylenoxid an aliphatische Hydroxyamine mit linearer Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, sind bereits aus der DE-OS 27 03 020 bekannt. Ein Hinweis auf eine
- 25 mögliche Verwendung derartiger Mittel auf anderen Gebieten ist der Veröffentlichung nicht zu entnehmen. Dementsprechend kann daraus erst recht keine Lehre über bestimmte Tensidkombinationen in bestimmten Mengen und Mengenverhältnissen abgeleitet werden.

. . .

Aus der deutschen Patentschrift 27 09 690 sind zwar flüssige Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Küchen, Badezimmern, Kellern usw. bekannt, die bestimmte Mengen an nichtionischen Addukten von Ethylenoxid an aliphatische vicinale innen- oder
5 endständige Diole bzw. deren Monoalkylether und lineare Alkylbenzolsulfonsäuren und/oder lineare Alkansulfonsäuren oder deren wasserlösliche Salze aufweisen, und diese Kombinationen besitzen auch einen synergistischen Reinigungseffekt. Es war aber überraschend, daß gefunden wurde, daß auch ganz bestimmte Kombinationen
10 aus ethoxylierten Hydroxyaminen und Alkylarylsulfonaten und/oder Alkansulfonaten als anionische Tenside einen synergistischen Reinigungseffekt besitzen, der die Wirkung der einzelnen Komponenten bei deren mengengleicher Anwendung in einem unerwarteten Ausmaß übersteigt und eine wertvolle Alternative zu den bekannten
15 Tensidkombinationen bieten.

Die genannten Addukte werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß man höhermolekulare end- oder innenständige Epoxyalkane mit linearer $C_{10}-C_{20}$ -, vorzugsweise $C_{10}-C_{15}$ -Alkylkette mit 1 Mol Diethanolamin umgesetzt und anschließend 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis
20 12 Mol Ethylenoxid anlagert, was vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen von etwa 50 bis 200 °C bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck geschieht. Die Reaktion wird im allgemeinen durch basische oder saure Katalysatoren beschleunigt. Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Hydroxyamine eingesetzten Epoxyalkane werden in an
25 sich bekannter Weise aus den entsprechenden Olefinen bzw. Olefinmischungen erhalten. Zu den Alpha- oder 1,2-Epoxyalkanen kommt man über Alpha-Monoolefine, die beispielsweise durch Polymerisation von Ethylen mit organischen Aluminiumverbindungen als Katalysatoren oder durch thermisches Cracken von Paraffinwachs erhalten werden.
30 Bevorzugt wurden von den endständigen Monoolefinen solche mit Kettenlängen des Bereiches $C_{10}-C_{18}$ eingesetzt. Zu den innenständigen Epoxyalkanen kommt man beispielsweise, indem man sie aus linearen aliphatischen Olefinen mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und innenständiger, statistisch verteilter Doppelbindung durch

. . .

Epoxidierung mittels Persäuren oder Wasserstoffperoxid und Persäuren bildenden niederen Carbonsäuren herstellt oder auch durch Epoxidierung von Olefingemischen, die durch katalytische Dehydrierung oder durch Chlorierung/Dehydrochlorierung von linearen Paraffinen und selektiver Extraktion der Monoolefine erhalten wurden. Monoolefine mit innenständiger Doppelbindung können auch durch Isomerisierung von Alpha-Olefinen hergestellt werden. Man geht vorzugsweise von solchen Olefinen aus, deren Doppelbindung sich etwa in der Mitte der Kohlenstoffatome befindet.

- 10 Bevorzugt eingesetzte innenständige Monoolefine einer C_{11} - C_{14} -Fraktion mit statistischer Verteilung der Doppelbindung hatten die folgende Kettenlängenverteilung:

C_{11} - C_{14} -Fraktion: C_{11} -Olefine ca. 22 Gew.-%
 C_{12} -Olefine ca. 30 Gew.-%
 C_{13} -Olefine ca. 26 Gew.-%
 C_{14} -Olefine ca. 22 Gew.-%

Endständige Monoolefine hatten folgende Kettenlängenverteilung:

C_{12}/C_{14} -Fraktion: C_{12} -Olefine ca. 70 Gew.-%
 C_{14} -Olefine ca. 30 Gew.-%.

- 20 Zu den Alkylarylsulfonaten und ihren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen gehören bevorzugt solche, deren Alkylrest 10 bis 18, insbesondere 11 bis 14 Kohlenstoffatome in linearer Kette enthält, beispielsweise Natriumdodecylbenzolsulfonat, Ammoniumdodecylsulfonat, Natriumtridecylbenzolsulfonat, Magnesiumdodecylbenzolsulfonat, Natriumtetradecylbenzolsulfonat, Ammoniumdodecyltoluolsulfonat, Lithiumpentadecylbenzolsulfonat, Natriumdioctylbenzolsulfonat, Dinatriumdodecylbenzoldisulfonat, Dinatriumdiisopropylnaphtalindisulfonat und ähnliche. Bevorzugt werden die Natriumsalze der Alkylbenzolsulfonsäuren. Man kann jedoch zumindest einen Teil
- 25 der Alkylarylsulfonate durch die freien Alkylbenzolsulfonsäuren
- 30

...

ersetzen und die Neutralisation in situ z. B. durch Zusatz von Ammoniak in entsprechender Menge herbeiführen.

Zu den Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalzen der Alkansulfonsäuren gehören insbesondere solche mit sekundärer Sulfonsäuregruppe und linearer Alkylkette von 8 bis 20, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Ammonium-, Kalium- und Natriumsalze werden bevorzugt. Auch hier kann ein Teil der Salze durch Einsatz freier Alkansulfonsäuren ersetzt werden, wobei die nachträgliche Neutralisation ebenfalls durch die Zugabe von Laugen oder Ammoniak in der erforderlichen Menge bewirkt werden kann.

Die vorteilhaften Eigenschaften der beanspruchten Reinigungsmittelkombination sind nicht nur dann zu beobachten, wenn sie in Form ihrer wäßrigen Lösungen ohne jeden weiteren Zusatz verwendet werden. Man kann sie selbstverständlich auch zusammen mit sonstigen für derartige Reinigungsmittel üblichen Bestandteilen wie nachfolgend beispielhaft angegeben verwenden.

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

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

Weitere erfindungsgemäß brauchbare anorganische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate, Borate, Silikate oder Orthophosphate der Alkalien.

. . .

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriessigsäure, Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und
5 Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-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-di-
10 phosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tri-(methylenphosphonsäure), Methyl-amino- oder Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure).

In jüngerer Zeit sind in der Literatur verschiedenste, meist N- oder P-freie Polycarbonsäuren als Gerüstsubstanzen vorgeschlagen
15 worden, wobei es sich vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, um Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate handelt. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzen ein Komplexbildungsvermögen für Calcium.

Hierzu gehören z. B. Zitronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbon-
säure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure usw. Auch Carboxymethyl-
ethergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind brauchbar, wie z. B. Diglykolsäure, 2,2'-Oxydibernsteinsäure, mit Glykolsäure teilweise
oder vollständig veretherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycar-
bonsäuren, wie z. B.: Bis(0-carboxymethyl)-ethylenglykol, Bis(0-
25 carboxymethyl)-diethylenglykol, 1,2-Bis(0-carboxymethyl)-glycerin, Tris(0-carboxymethyl)-glycerin, Mono- oder Bis(0-carboxymethyl)-glycerinsäure, Mono- oder Bis(0-carboxymethyl)-weinsäure, Mono-(0-carboxymethyl)-erythrinsäure, Tris(0-carboxymethyl)-2,2-dihydroxymethyl-propanol. Tris(0-carboxymethyl)-2,2-dihydroxymethyl-
30 butanol, Mono(0-carboxymethyl)-trihydroxyglutarsäure, Bis(0-carboxymethyl)-trihydroxyglutarsäure oder carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide.

. . .

- Beispiele für Polycarbonsäuren vom Typ der Polymerisate sind Poly-Alpha-hydroxyacrylsäure, Maleinsäure-tetrahydrofuran-Mischpolymerisate, Polymerisate der Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Methylenmalonsäure und Zittraconsäure sowie Mischpolymerisate dieser Säuren untereinander oder mit anderen polymerisierbaren Stoffen, wie z. B. mit Ethylen, Propylen, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 3-Butencarbonsäure, 3-Methyl-3-butencarbonsäure sowie mit Vinylmethylether, Vinylacetat, Isobutylen, Acrylamid und Styrol.
- 10 Auf dem Wege über die Polymerisation erhält man auch die praktisch unvernetzten, in der Hauptkette vorwiegend gradkettige C-C-Bindungen enthaltenden Polyhydroxycarbonsäuren und Polyformylcarbonsäuren, die im wesentlichen aus Ethyleneinheiten mit je einer Carboxyl-, Formyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxylgruppe aufgebaut sind. Die Polyhydroxycarbonsäuren besitzen ein Verhältnis von 15 Carboxylgruppen zu Hydroxylgruppen von 1,1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 9, und einen Polymerisationsgrad von vorzugsweise 3 bis 600; sie können beispielsweise durch Copolymerisation von Acrolein und Acrylsäure in Gegenwart von Wasserstoffperoxid und anschließende 20 Umsetzung nach Cannizzaro hergestellt werden (DE-OS 1 904 941). Die Polyformylcarbonsäuren besitzen ein Verhältnis der Carboxyl- zu den Formylgruppen von mindestens 1 und einen Polymerisationsgrad von vorzugsweise 3 bis 100; gegebenenfalls weisen die Polymeren endständige Hydroxylgruppen auf. Sie können beispielsweise durch 25 oxydative Polymerisation von Acrolein mit Wasserstoffperoxid hergestellt werden (DE-OS 1 942 256).
- Da Reinigungsmittel für den Haushalt im allgemeinen fast neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d. h. ihre wäßrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20, vorzugsweise von 5 bis 15 g/l Wasser oder wäßriger Lösung einen 30 pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugsweise 7,5 bis 9,5, besitzen, kann zur Regulierung des pH-Wertes ein Zusatz saurer oder alkalischer Komponenten erforderlich sein.

. . .

Als saure Substanzen eignen sich übliche anorganische oder organische Säuren oder saure Salze, wie beispielsweise Salzsäure, Schwefelsäure, Bisulfate der Alkalien, Aminosulfonsäure, Phosphorsäure oder andere Säuren des Phosphors, insbesondere die anhydrischen

- 5 Säuren des Phosphors bzw. deren saure Salze oder deren sauer reagierende feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäure oder der anhydrischen Phosphorsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Milchsäure und dergleichen.

- 10 Außerdem können anorganische oder organische Kolloidstoffe oder andere wasserlösliche hochmolekulare Substanzen als Zusatzstoffe verwendet werden. Hierzu gehören unter anderem Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, wasserlösliche Derivate der Cellulose oder der Stärke wie Carboxymethylcellulose, Ether aus Cellulose und Oxyalkylsulfonsäuren sowie Cellulosesulfate.
- 15

Außerdem 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

20 der niederen Arylsulfonate, beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat gehören. Sie können auch in Form ihrer Natrium- und/oder Kalium- und/oder Alkylolaminsalze vorliegen. Als Lösungsvermittler sind weiterhin wasserlösliche organische Lösungsmittel verwendbar, insbesondere solche mit Siedepunkten oberhalb von 75 °C

25 wie beispielsweise die Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen oder die Teilether aus mehrwertigen und einwertigen Alkoholen. Hierzu gehören beispielsweise Di- oder Triethylenglykopolyglycerine sowie die Teilether aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder Glycerin mit aliphatischen,

30 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden einwertigen Alkoholen.

. . .

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

- 5 Zur Regulierung der Viskosität empfiehlt sich gegebenenfalls ein Zusatz von höheren Polyglykoethern oder Polyglycerin oder von anderen wasserlöslichen hochmolekularen Stoffen, wie sie auch als Schmutzträger bekannt sind. Weiterhin empfiehlt sich zur Regulierung der Viskosität ein Zusatz an Natriumchlorid und/oder
10 Harnstoff.

Weiterhin können die beanspruchten Mittel Zusätze an Farb- und Riechstoffen, Konservierungsmitteln und gewünschtenfalls auch antibakteriell wirksamen Mitteln beliebiger Art enthalten.

- Als zu verwendende antimikrobielle Wirkstoffe kommen solche Verbindungen in Betracht, die in den erfindungsgemäßen flüssigen Mitteln
15 stabil und wirksam sind. Dabei handelt es sich bevorzugt um phenolische Verbindungen vom Typ der halogenierten Phenole mit 1 bis 5 Halogensubstituenten, insbesondere chlorierte Phenole; Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und Phenylphenole mit 1 bis 12 Kohlenstoff-
20 atomen in den Alkylresten und mit 1 bis 4 Halogensubstituenten, insbesondere Chlor und Brom im Molekül; Alkylen-bisphenole, insbesondere 2 bis 6 Halogenatome und gegebenenfalls niedere Alkyl- oder Trifluormethylgruppen substituierte Derivate, mit einem Alkylenbrückenglied mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; Hydroxybenzoesäuren
25 bzw. deren Ester und Amide, insbesondere Anilide, die im Benzoesäure- und/oder Anilinrest, insbesondere durch 2 oder 3 Halogenatome und/oder Trifluormethylgruppen substituiert sein können; Orthophenoxyphenole, die durch 1 bis 7, vorzugsweise 2 bis 5 Halogenatome und/oder die Hydroxyl-, Cyano-, Methoxycarbonyl- und
30 Carboxylgruppe oder niederes Alkyl substituiert sein können. Besonders bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe vom Phenyltyp sind z. B. 0-Phenylphenol, 2-Phenylphenol,

. . .

2-Hydroxy-2',4,4'-trichlordiphenylether, 3,4',5-Tribromsalicylanilid und 3,3',5,5',6,6'-Hexachloro-2,2'-dihydroxydiphenylmethan.

5 Weitere brauchbare antimikrobielle Wirkstoffe sind die sowohl durch Brom als auch durch die Nitrogruppe substituierten niederen Alkohole bzw. Diöle mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen wie z. B. die Verbindungen 2-Brom-2-nitropropandiol-1,3, 1-Brom-1-nitro-3,3,3-trichlorpropanol, 2, 2-Brom-2-nitro-butanol-1.

10 Ferner eignen sich auch Bis-diguanide wie z. B. das 1,6-Bis-(p-chlorphenyldiguanido)-hexan in der Form des Hydrochlorids, Acetats oder Glukonats sowie auch N,N'-disubstituierte 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 Wirkstoffe.

20 Weiter können Formaldehyd-Aminoalkohol-Kondensationsprodukte zum Einsatz kommen. Die Produkte werden durch Umsetzung einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd mit Aminoalkoholen, z. B. 2-Aminoethanol, 1-Amino-2-Propanol, 2-Amino-iso-butanol, 2(2'-Aminoethyl)-aminoethanol hergestellt. Desweiteren geeignet sind die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Glykolen.

Versuche:

Zum Nachweis des synergistischen Effektes der Kombination der beanspruchten Verbindungen wurden folgende Versuche durchgeführt:

25 Auf einer künstlich angeschmutzten Kunststoffoberfläche wird die auf Reinigungswirkung zu prüfende Tensid-Kombination 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.

Ein Kunststoffschwamm wird jeweils mit 12 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und maschinell auf der Testfläche
5 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,
10 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. Die angegebenen % RV-Werte sind gemittelte Werte
15 aus einer 4-fach-Bestimmung.

Bei den nachstehenden Versuchen wurden die wäßrigen Lösungen eines Gemisches aus a) Anlagerungsverbindungen von 9 bzw. 12 Mol Ethylenoxid an mit 1 Mol Diethanolamin umgesetzte Epoxide mit linearer Alkylkette von 10 bis 14 Kohlenstoffatomen und b) linearen Alkyl-
20 benzolsulfonaten oder linearen Alkansulfonaten eingesetzt. Die Tenside a) und b) werden jeweils im Verhältnis von 10 : 0 bis 0 : 10 gemischt. Die Konzentration der Testlösungen lag bei 10 g/l.

Versuch 1

Bei diesem Versuch wurden die Mischungen aus dem Anlagerungsprodukt
25 von 9 Mol Ethylenoxid an mit Diethanolamin umgesetztem innenständigen $C_{11/14}$ -Epoxid (i- $C_{11/14}$ -Hydroxyamin + 9 EO) und dem Natriumsalz des linearen $C_{11/14}$ -Alkylbenzolsulfonats (ABS) eingesetzt und auf ihr Reinigungsvermögen (% RV) geprüft.

. . .

	Tensid-Gemisch	Ver- hältnis	Konzen- tration	% RV
	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	10 : 0	10 g/l	49
5	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	8 : 2	10 g/l	60
	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	5 : 5	10 g/l	65
10	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	3 : 7	10 g/l	80
	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	2 : 8	10 g/l	70
	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	1 : 9	10 g/l	65
15	(i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0) : ABS	0 : 10	10 g/l	59

Der Wasserwert (Blindwert mit Leitungswasser) lag bei 16 % RV. Aus den Versuchsdaten ist zu entnehmen, daß bei den Gemischen i-C_{11/14}-Hydroxyamin + 9 E0 : ABS von 5 : 5 bis 1 : 9 ein synergistischer Reinigungseffekt zu verzeichnen ist.

Versuch 2

Im Versuch 2 werden die Kombinationen aus dem Anlagerungsprodukt an 12 Mol Ethylenoxid an mit Diethanolamin umgesetztem innenständigen C_{11/14}-Epoxid (i-C_{11/14}-Hydroxyamin + 12 E0) und dem Natriumsalz des linearen C_{11/14}-Alkylbenzolsulfonats (ABS) eingesetzt.

. . .

	Tensid-Gemisch	Ver- hältnis	Konzen- tration	% RV
	i-C _{11/14} -Hydroxyamin	10 : 0	10 g/l	52
	+ 12 E0 : ABS			
5	" : "	8 : 2	10 g/l	60
	" : "	5 : 5	10 g/l	62
	" : "	3 : 7	10 g/l	82
	" : "	2 : 8	10 g/l	75
	" : "	1 : 9	10 g/l	68
10	" : "	0 : 10	10 g/l	59

Der Wasserwert lag bei 15 % RV. Auch in dieser Versuchsserie war eine synergistische Steigerung des Reinigungsvermögens der Gemische 3 : 7 und 1 : 9 festzustellen.

Versuch 3

- 15 Das Reinigungsvermögen der Mischungen aus dem Anlagerungsprodukt von 9 Mol Ethylenoxid an mit Diethanolamin umgesetztem endständigen C_{12/14}-Epoxid und dem Natriumsalz des linearen C_{11/14}-Alkylbenzolsulfonats wurde bestimmt.

. . .

	Tensid-Gemisch	Ver- hältnis	Konzen- tration	% RV
	Alpha-C _{12/14} -Hydroxyamin + 9 EO : ABS	10 : 0	10 g/l	50
5	" : "	8 : 2	10 g/l	62
	" : "	5 : 5	10 g/l	65
	" : "	3 : 7	10 g/l	82
	" : "	2 : 8	10 g/l	83
	" : "	1 : 9	10 g/l	73
10	" : "	0 : 10	10 g/l	59

Der Wasserwert lag bei 15 % RV. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie zeigten ebenfalls einen synergistischen Effekt bei den Gemischen 5 : 5 bis 1 : 9.

Versuch 4

- 15 Das Reinigungsvermögen der Mischungen aus dem Anlagerungsprodukt von 12 Mol Ethylenoxid an mit Diethanolamin umgesetztem endständigen C_{12/14}-Epoxid und dem Natriumsalz des linearen C_{11/14}-Alkylbenzolsulfonats wurde bestimmt:

. . .

	Tensid-Gemisch	Ver- hältnis	Konzen- tration	% RV
	Alpha-C _{12/14} -Hydroxyamin	10 : 0	10 g/l	55
	+ 12 EO : ABS			
5	" : "	8 : 2	10 g/l	64
	" : "	5 : 5	10 g/l	73
	" : "	3 : 7	10 g/l	85
	" : "	2 : 8	10 g/l	86
	" : "	1 : 9	10 g/l	77
10	" : "	0 : 10	10 g/l	59

Der Wasserwert liegt bei 14 % RV. Der synergistische Effekt ist bei Gemischen zwischen 5 : 5 und 1 : 9 zu beobachten.

. . .

BEISPIELE

Beispiel 1

	8	Gew.-%	Natriumdodecylbenzolsulfonat
	1	Gew.-%	i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 12 E0
5	4	Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
	3	Gew.-%	Natriumcumolsulfonat
	0,1	Gew.-%	Polyglykol
	0,2	Gew.-%	Parfümöl
	0,0015	Gew.-%	Farbstoff
10	Rest		Wasser

Beispiel 2

	7,5	Gew.-%	Natriumdodecylbenzolsulfonat
	1,5	Gew.-%	i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 9 E0
	1,5	Gew.-%	Kaliumseife der Sojaölfettsäure
15	6	Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
	5	Gew.-%	Propylenglykolmonomethylether
	4	Gew.-%	Natriumcumolsulfonat
	0,8	Gew.-%	Pineöl
	0,4	Gew.-%	Parfümöl
20	0,003	Gew.-%	Farbstoff
	Rest		Wasser

. . .

Beispiel 3

9	Gew.-%	C _{11/14} -Alkansulfonat, Na-Salz
1	Gew.-%	Alpha-C _{12/14} -Hydroxyamin + 9 EO
3	Gew.-%	Ethylendiaminotetraessigsäure, Na-Salz
5	4	Gew.-% Natriumcumolsulfonat
	5	Gew.-% Ethanol
	0,3	Gew.-% Parfümöl
	Rest	Wasser

Beispiel 4

10	8	Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat
	1,5	Gew.-% Alpha-C _{12/14} -Hydroxyamin + 8 EO
	1,5	Gew.-% Soda
	5	Gew.-% Ethanol
	0,15	Gew.-% Polyglykol
15	6	Gew.-% Harnstoff
	0,1	Gew.-% 2',4,4'-Trichlor-2-hydroxydiphenylether
	0,2	Gew.-% Parfümöl
	0,002	Gew.-% Farbstoffe
	Rest	Wasser

Beispiel 5

20	4	Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat
	3	Gew.-% C _{11/14} -Alkansulfonat, Na-Salz
	1,5	Gew.-% i-C _{11/14} -Hydroxyamin + 10 EO
	5	Gew.-% Natriumcumolsulfonat
25	4	Gew.-% Natriumtripolyphosphat
	6	Gew.-% Dipropylenglykolmonomethylether
	2	Gew.-% O-Phenylphenol
	0,4	Gew.-% Parfümöl
	0,001	Gew.-% Farbstoff
30	Rest	Wasser

Beispiel 6

	7	Gew.-%	Natriumdodecylbenzolsulfonat
	1	Gew.-%	Alpha-C _{12/14} -Hydroxyamin + 12 E0
	3	Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
5	6	Gew.-%	Propylenglykolmonoethylether
	7	Gew.-%	Formaldehyd-Aminoethanol-Kondensa- tionsprodukt
	5	Gew.-%	Natriumcumolsulfonat
	0,35	Gew.-%	Parfümöl
10	0,002	Gew.-%	Farbstoffe
	Rest		Wasser

Beispiel 7

	1,7	Gew.-%	Natronlauge (50 %ig)
	7	Gew.-%	Dodecylbenzolsulfonsäure
15	1,5	Gew.-%	Alpha-C _{12/14} -Hydroxyamin + 12 E0
	4,5	Gew.-%	Natriumtripolyphosphat
	3,5	Gew.-%	Natriumcumolsulfonat
	4	Gew.-%	Propylenglykolmonoethylether
	0,25	Gew.-%	Parfümöl
20	0,002	Gew.-%	Farbstoffe
	Rest		Wasser

Die flüssigen Reinigungsmittel der vorliegenden Erfindung liegen vorzugsweise im Rahmen der folgenden Rezeptur:

	4	bis 9	Gew.-% C ₁₁ -C ₁₄ -Alkylbenzolsulfonat und/oder C ₁₂ -C ₁₈ -Alkansulfonat
25	0,5	bis 3	Gew.-% C ₁₁ -C ₁₄ -Hydroxyamin + (9 - 12) E0
	0	bis 3	Gew.-% C ₁₂ -C ₁₈ -fettsaures Alkali- bzw. Ammoniumsalz
	2	bis 5	Gew.-% Natriumtripolyphosphat
30	3	bis 6	Gew.-% Dipropylenglykolmonomethylether

. . .

	0	bis 0,2	Gew.-% Polyglykol
	0,5	bis 2	Gew.-% Pineöl
	2	bis 4	Gew.-% Natriumcumolsulfonat
	0,2	bis 0,6	Gew.-% Parfümöl
5	0,0005	bis 0,005	Gew.-% Farbstoffe
	Rest		Wasser

Der pH-Wert der Produkte dieser Rahmenrezeptur liegt zwischen 8,0 und 11.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung eines flüssigen Mittels mit einem Gehalt an nicht-
ionischen Addukten von Ethylenoxid an aliphatische vicinale Hy-
droxyamine mit linearer Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen,
5 anionischen Tensiden sowie gegebenenfalls sonstigen üblichen
Bestandteilen derartiger Mittel, das als Gehalt an nichtionischen
Addukten und anionischen Tensiden 2 bis 30 Gewichtsprozent eines
Gemisches aus a) Addukten von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid an ali-
phatische vicinale innen- oder endständige Hydroxyamine mit line-
10 arer Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4 Kohlen-
stoffatomen im Alkylaminrest und b) linearen Alkylbenzolsulfonsäu-
ren und/oder linearen Alkansulfonsäuren mit jeweils 8 bis 20
Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder deren wasserlöslichen Alkali-,
Erdalkali- und/oder Ammoniumsalzen im Verhältnis von a : b wie
15 1 : 1 bis 1 : 15 aufweist, zum Reinigen harter Oberflächen.
2. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1, das als Gehalt an
nichtionischen Addukten und anionischen Tensiden 2 bis 30 Gewichts-
prozent eines Gemisches aus a) Addukten von vorzugsweise 3 bis 20,
insbesondere von 5 bis 12 Mol Ethylenoxid an aliphatische innen-
20 oder endständige vicinale Hydroxyamine mit linearer Alkylkette von
10 bis 20, vorzugsweise 11 bis 18 Kohlenstoffatomen und 1 bis 4
Kohlenstoffatomen im Alkylaminrest und b) linearen Alkylbenzolsul-
fonsäuren mit 8 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 und insbesondere 11
bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und/oder linearen Alkansul-
25 fonsäuren mit 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen im
Alkylrest oder deren wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und/oder
Ammoniumsalzen im Verhältnis von a : b wie 1 : 1 bis 1 : 15,
vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 9 aufweist.

. . .

3. Verwendung eines Mittels nach den Ansprüchen 1 und 2, das als Gehalt an nichtionischen Addukten und anionischen Tensiden 5 bis 15 Gewichtsprozent eines Gemisches aus a) und b) aufweist.

4. Verwendung eines Mittels nach den Ansprüchen 1 bis 3, das bei Anwendungskonzentrationen von 2 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 g/l Wasser oder wäßriger Lösung einen pH-Wert von 7,0 bis 10,5, vorzugsweise 7,5 bis 9,5 besitzt.

5. Verwendung eines Mittels nach den Ansprüchen 1 bis 4, das aus

6	bis 9	Gew.-% $C_{11}-C_{14}$ -Alkylbenzolsulfonat und/oder
		$C_{12}-C_{18}$ -Alkansulfonat
0,5	bis 3	Gew.-% $C_{11}-C_{14}$ -Hydroxyamin + (9 - 12) EO
0	bis 3	Gew.-% $C_{12}-C_{18}$ -fettsaures Alkali- bzw. Ammoniumsalz
2,5	bis 6	Gew.-% Natriumtripolyphosphat
3	bis 6	Gew.-% Dipropylenglykolmonomethylether
0	bis 0,2	Gew.-% Polyglykol
0,5	bis 2	Gew.-% Pineöl
2	bis 4	Gew.-% Natriumcumolsulfonat
0,2	bis 0,6	Gew.-% Parfümöl
0,0005	bis 0,005	Gew.-% Farbstoffe
Rest		Wasser

besteht.