

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **88109326.4**

Int. Cl. 4: **C11D 3/37 , C11D 1/72**

Anmeldetag: **11.06.88**

Priorität: **19.06.87 DE 3720262**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.88 Patentblatt 88/51

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

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

Erfinder: **Jost, Frantisek, Dr.**
Bonner Strasse 14
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Wisotzki, Klaus-Dieter, Dr.**
Wahnenmühle 4
D-4006 Erkrath(DE)

Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

Zur Verbesserung des Reinigungs- und Schmutzdispergiervermögens von flüssigen Reinigungsmitteln werden ihnen 0,01-1 Gew.-% eines Reinigungsverstärkergemisches im Gewichtsverhältnis Polyacrylamid : hochpolyethoxylierten Alkanolen von 1 : 3 bis 3 : 1 zugesetzt. Bevorzugte Polyacrylamide sind Polymere oder Copolymere des Acrylamids mit Molgewichten von bevorzugt 2000000 bis 12000000. Die hochpolyethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkanole sind Anlagerungsprodukte von 30-150 Mol Ethylenoxid an end-oder innenständige Hydroxyalkanole mit 12-22 C-Atomen bzw. Anlagerungsprodukte von 40-90 Mol Ethylenoxid an Stearyl- oder 12-Hydroxystearylalkohol.

EP 0 295 590 A2

"Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

Aus der DE-AS 10 51 440 sind flüssige Reinigungsmittel bekannt, die für alle Zwecke, insbesondere jedoch zum Waschen von Textilien, eingesetzt werden und die neben anionischen und nichtionischen Tensiden zur Steigerung des Schmutztragevermögens unter anderem kleine Mengen an wasserlöslichen Cellulose- oder Stärkederivaten oder auch an wasserlöslichen oder kolloidal löslichen Polymerisaten, wie

5 Polyvinylpyrrolidon, enthalten können.

Aus der AT-PS 278 216 sind flüssige Reinigungsmittel bekannt, die ebenfalls wasserlösliche hochmolekulare Substanzen als Schmutzträger enthalten können. Als Beispiele werden wasserlösliche Salze der Polyacrylsäure und auch wasserlösliche Derivate der Cellulose wie Carboxymethylcellulose genannt. Auch hier werden bevorzugt Gemische anionischer und nichtionischer Tenside eingesetzt.

10 Aus der US-PS 3 591 509 sind flüssige Allzweckreiniger bekannt, die neben wasserlöslichen synthetischen oberflächenaktiven Substanzen, organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls wasserlöslichen Gerüstsubstanzen eine geringe 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. Dieses Produkt wirkt verdickend und soll die Haftfestigkeit der

15 Reinigungsmittel auf den schmutzigen Flächen verbessern.

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

20 In der deutschen Patentschrift 27 09 690 sind flüssige Reinigungsmittel für harte Oberflächen beschrieben, die im wesentlichen aus einem Gemisch anionischer und nichtionischer Tenside sowie gegebenenfalls sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel, wie beispielsweise Gerüstsubstanzen, bestehen, wobei als nichtionische Tenside Addukte von Ethylenoxid an aliphatische vicinale Diöle beziehungsweise partiell veretherte Diöle mit linearer Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Sie

25 können auch reinigungsverstärkende Zusätze an wasserlöslichen hochmolekularen Substanzen, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und Carboxymethylcellulose, enthalten.

Keiner der vorstehend genannten polymeren Reinigungsverstärker genügt voll den Ansprüchen, die der Verbraucher heute an ein flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen stellt.

30 So wurde denn in der deutschen Offenlegungsschrift 28 40 463 beschrieben, daß man zu einer völlig unerwarteten Steigerung der Reinigungsleistung solcher flüssiger Reinigungsmittel für harte Oberflächen kommt, wenn man anstelle der bekannten Zusätze an schmutztragenden Verbindungen wesentlich geringere Mengen an Polyethylenglycolen mit einem Molgewicht zwischen 500 000 und 4 000 000 zusetzt.

Und der deutschen Offenlegungsschrift 29 13 049 ist zu entnehmen, daß man sogar auf den Anteil an anionischen Tensiden verzichten und dennoch zu vergleichbar guten Reinigungsergebnissen kommen kann, wenn man an ihrer Stelle wasserlösliche nichtionische, schwach anionische oder kationische Polymere aus

35 der Gruppe der Polyethylenglycole, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Celluloseether, Polysaccharide, Proteine und Polyacrylamide mit mittleren Molgewichten von 5000 bis 10 000 000, vorzugsweise von 20 000 bis 2 000 000, oder Gemische dieser Polymeren einsetzt.

Es wurde nun gefunden, daß sich sowohl das Reinigungsvermögen (RV) als auch das Schmutzdispergiervermögen von flüssigen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen auf Basis von Tensiden, Reinigungs-

40 verstärken, gegebenenfalls mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, sowie sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel überraschend stark steigern läßt, wenn sie als Reinigungsverstärker ein Gemisch aus Polyacrylamiden und hochpolyethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkanolen enthalten.

Die flüssigen Reinigungsmittel enthalten dabei etwa

45 0,5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsprozent an Tensiden oder Tensidgemischen,

0 bis 6, vorzugsweise 1,0 bis 6 Gewichtsprozent an organischen oder anorganischen Gerüstsubstanzen, 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent an Reinigungsverstärkern,

50 sowie bis zu insgesamt 100 Gewichtsprozent Gesamtgewicht an Wasser, Lösungsmitteln, Hydrotropen, Konservierungsmitteln, antimikrobiell wirksamen Mitteln, Viskositätsreglern, pH-Regulatoren, Parfüm und Farbstoffen.

Es können praktisch alle bekannten und in dem beanspruchten Reinigungsmitteltyp üblicherweise eingesetzten Tenside und Gemische von Tensiden verwendet werden. Das sind im allgemeinen solche, die im Molekül wenigstens 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 bis 26, vorzugsweise 10 bis 22 und insbesondere 12 bis

18 Kohlenstoffatomen oder um einen alkylaromatischen Rest mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 16 aliphatischen Kohlenstoffatomen. Bei den Tensidgemischen wäre die bekannte Unverträglichkeit vieler anionischer und kationischen Tenside miteinander zu beachten.

Bevorzugt verwendet man Tenside aus der Gruppe der nichtionischen und der synthetischen anionischen Tenside, der Seifen sowie deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Tensidkombinationen aus den nichtionischen Tensiden vom Typ der ethoxylierten Alkandiole, Alkanole, Alkenole und Alkylphenole und den synthetischen anionischen Tensiden aus der Gruppe der Sulfonat- und Sulfattenside. Als weitere Komponente kann eine Seife enthalten sein.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid an 1 Mol Fettalkohole, vorzugsweise end- oder vicinale innenständige Alkandiole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Dazu gehören die Anlagerungsprodukte von 5 bis 16 Mol Ethylenoxid oder Ethylen- und Propylenoxid an Cocos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie an Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an aliphatische vicinale end- oder innenständige Alkandiole mit linearer Alkylkette mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die aus der deutschen Patentschrift 27 09 690 bekannt sind. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht, beziehungsweise nicht vollständig wasserlösliche Polyglycolether mit 1 bis 4 Ethylenglycoletherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit anderen wasserlöslichen nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Weiterhin sind als nichtionische Tenside die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglycolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglycolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenoxid, Alkylendiaminpoly-propylenglycol und Alkylpolypropylenglycole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen 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 und N-Hexadecyl-N,N-bis-(2,3-dihydroxypropyl)aminoxid. Alkylglucoside mit 10 bis 18, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 2 Glucoseeinheiten im Molekül kommen ebenfalls als nichtionische Tenside in Betracht.

Als synthetische anionische 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. Ebenfalls geeignet sind Alkansulfonate, die man aus Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxydation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfitaddition an Olefine erhält. Weitere brauchbare Tenside vom Sulfonatyp sind die Ester von alpha-Sulfofettsäuren, z.B. die alpha-Sulfonsäuren aus hydrierten Methyl- oder Ethylestern der Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäure.

Geeignete synthetische anionische Tenside vom Sulfatyp 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 bis 4 Mol Ethylenoxid mit primären oder sekundären Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Weitere geeignete synthetische anionische Tenside sind die Fettsäureester beziehungsweise -amide von Hydroxy- oder Aminocarbonsäuren beziehungsweise -sulfonsäuren, wie z.B. die Fettsäuresarcoside, -glycolate, -lactate, -tauride oder -isethionate.

Als anionische Tenside sind auch Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren, gegebenenfalls auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar.

Alle 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 aus Kostengründen bevorzugt.

Sofern kationische Tenside eingesetzt werden, enthalten sie 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 mit vorzugsweise 10 bis 22 Kohlenstoffatomen oder um eine alkyl- beziehungsweise cycloalkylaromatische Gruppe mit vorzugsweise 8 bis 16 aliphatischen Kohlenstoffatomen. Als basische Gruppen kommen in erster Linie basische Stickstoffatome in Frage, die auch mehrfach in einem Tensidmolekül vorhanden sein können; bevorzugt handelt es sich um quartäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniummethosulfat, N-Hexadecyl- beziehungsweise N-Octadecyl-N,N,N-trimethylammo-

niumchlorid, N,N-Dicocosalkyl-N,N-dimethylammoniumchlorid, N-Cocosalkyl-N,N-dimethyl-N-benzylammoniumchlorid, 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.

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

Für die erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel können als Gerüstsubstanzen 0 bis 6, vorzugsweise 1,0 bis 6 Gewichtsprozent an in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierenden anorganischen oder organischen Verbindungen, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner verwendet werden, die
10 bevorzugt in Form ihrer Alkali- oder Aminsalze, insbesondere der Kaliumsalze vorliegen.

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 Dicarbonate, Carbonate, Borate, Silikate oder Orthophosphate
15 der Alkalien. Zu den anorganischen Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide, von denen bevorzugt das Kaliumhydroxid eingesetzt wird.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diamintriessigsäure und Polyalkylenpolyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und Polyphosphonsäuren seien genannt:
20 Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxy-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, Phosphonbernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Methylamino- oder Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure).

25 Auch verschiedene, meist N- oder P-freie Polycarbonsäuren können als Gerüstsubstanzen eingesetzt werden, wobei es sich vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, um Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate handelt. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexbildungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z.B. Citronensäure, Weinsäure, Gluconsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure usw. und deren Gemische.

30 Das Reinigungsverstärkergemisch besteht aus Polyacrylamiden und hochpolyethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkanolen. Ihr Gewichtsverhältnis beträgt 1 : 3 bis 3 : 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1.

Bei den Polyacrylamiden handelt es sich um Polymere und Copolymere des Acrylamids der allgemeinen Formel $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-)_n$ mit Molgewichten von 300 000 bis 15 000 000, vorzugsweise 2 000 000 bis 12 000 000. Sie werden unter anderem von den Firmen Dow (Separan® MG 205; Separan® NP 10),
35 Stockhausen (Praestol® 2850 ; Praestol® 2935/73; Praestol® 114/73) BASF (Sedipur® AF 200; Sedipur® AF 400, Sedipur® NF 100) und Henkel (P3-ferrocryl® 8720; P3-ferrocryl 8721®; P3-ferrocryl® 8723; P3-ferrocryl® 8740) vertrieben.

Die hochpolyethoxylierten ein- oder mehr-, vorzugsweise ein- oder zweiwertigen Alkanole sind Anlageungsprodukte von 30 bis 150, vorzugsweise 40 bis 90 Mol Ethylenoxid an end- oder innenständige
40 Hydroxyalkanole mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Stearyl- oder 12-Hydroxystearylalkohol.

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 pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 10,5, vorzugsweise 7,5 bis
45 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 Säuren des Phosphors beziehungsweise
50 deren saure Salze oder deren sauer reagierende feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäuren oder der anhydrischen Phosphorsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und dergleichen, die teilweise zusätzlich komplexbildende Eigenschaften aufweisen.

Sofern der Gehalt an alkalischen Gerüstsubstanzen nicht zur Regulierung des pH-Wertes ausreicht,
55 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 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 verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen oder die Teilether aus mehrwertigen Alkoholen. Hierzu gehören beispielsweise Di oder Triethylenglycolpolyglycerine sowie die Teilether aus Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol oder Glycerin mit aliphatischen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden einwertigen Alkoholen.

Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsmittel kommen auch Ketone, wie Aceton, Methylethylketon sowie aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe, ferner diverse Terpenalkohole als Einzelsubstanzen oder in Gemischform in Betracht. Terpenalkohole entfalten gleichzeitig Duftstoffwirkung.

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 an Natriumchlorid und/oder Harnstoff.

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

Als zu verwendende antimikrobielle Wirkstoffe kommen solche Verbindungen in Betracht, die in den erfindungsgemäßen flüssigen Mitteln stabil und wirksam sind. Dabei handelt es sich 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 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten und mit 1 bis 4 Halogensubstituenten, insbesondere Chlor und Brom im Molekül, Alkylenbisphe-nole, insbesondere durch 2 bis 6 Halogenatome und gegebenenfalls niedere Alkyl- oder Trifluormethylgrup-pen substituierte Derivate mit einem Alkylenbrückenglied mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Hydroxybenzoe-säuren beziehungsweise deren Ester und Amide, insbesondere Anilide, die im Benzoessäure- 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 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-Tribromsalicylanilid und 3,3',5,5',6,6'-Hexachloro-2,2'-dihydroxy-diphenylmethan.

Weitere brauchbare antimikrobielle Wirkstoffe sind die sowohl durch Brom als auch durch die Nitrogruppe substituierten niederen Alkohole beziehungsweise 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.

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'-disubstituierte 2-Thiontetrahydro-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.

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

Versuche

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

1. Prüfung des Reinigungsvermögens bei fetthaltigen Anschmutzungen

Auf einer künstlich angeschmutzten weißen PVC-Kunststoffoberfläche wurde die auf ihr Reinigungsvermögen zu prüfende Formulierung gegeben. Als künstliche Anschmutzung wurde ein Gemisch aus Ruß, Maschinenöl, einem Triglycerid gesättigter Fettsäuren und niedrigsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen verwendet.

Die Testfläche von 26 x 4,0 cm wurde gleichmäßig mit 0,3 bzw. 0,6 g (verdünnte bzw. unverdünnte

Produktanwendung) der künstlichen Anschmutzung beschichtet und vor Versuchsbeginn eine Stunde lang bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurde ein Kunststoffschwamm mit jeweils 10 ml (bei unverdünnter Anwendung 6 ml) der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und maschinell auf der Testfläche hin und her bewegt, wobei der Schwamm sowohl den angeschmutzten, mittleren Bereich erfaßt, als auch die nicht beschmutzten Randzonen. Nach 10 Wischbewegungen unter genau definierten Anpreßdruckbedingungen von 2 kp wurde die gereinigte Testfläche mit 400 ml Leitungswasser gespült und dadurch der gelockerte Schmutz entfernt. Das Reinigungsvermögen, d. h. der Weißgrad der so gereinigten Kunststoffoberfläche wurde mit einem photoelektrischen Reflektionsmeßgerät LF 90 (Firma Dr. B. Lange) gemessen, wobei der Weißgrad des ursprünglich angeschmutzten Teils der Testfläche der Ermittlung des Reinigungsvermögens diente. Als Weiß-Standard wurde die saubere, weiße PVC-Kunststoffoberfläche zugrunde gelegt. Da bei der Messung der sauberen Oberfläche der Ausschlag des Meßgerätes auf 100 Prozent und bei der angeschmutzten Fläche auf 0 Prozent eingestellt wurde, konnten die abgelesenen Werte an den gereinigten Kunststoff-Flächen als "Prozent Reinigungsvermögen" (% RV) angesehen werden. Die angegebenen delta-RV-Werte (Steigerung der Reinigungsleistung) sind gemittelte Werte aus einer 4fach-Bestimmung.

Beispiel 1

- a) Zu einem handelsüblichen Allzweck-Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit der folgenden Zusammensetzung in Gewichtsprozent:
- 0,5 % Natrium-C₁₂-C₁₄-Alkylbenzolsulfonat
 - 2,0 % Nonylphenol, umgesetzt mit 9 Mol Ethylenoxid
 - 0,8 % Ethylendiamintetraacetat
 - 2,0 % Butylglycol
- Rest auf 100 %: entmineralisiertes Wasser
- wurden 0,5 Gewichtsprozent einer Mischung aus 12-Hydroxystearylalkohol, umgesetzt mit 73 Mol Ethylenoxid (=EO), und Polyacrylamid mit einem Molgewicht von 5×10^6 (Gewichtsverhältnis 2:1) zugesetzt. Bei der Anwendung von 6 ml dieses unverdünnten Produktes wurde eine Steigerung der Reinigungsleistung um delta-RV = 34 % ermittelt.
- b) Durch Herausnahme des Aniontensids gemäß der Lehre der DE 29 13 049 wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie bei a) delta-RV = 43 % erhalten. Wurde das erfindungsbegründende Reinigungsverstärker-Gemisch durch eines ersetzt, das nach der DE 29 13 049 theoretisch möglich wäre, nämlich durch ein Polyethylenglykol mit dem Molgewicht 600 000 (Polyox® WSR 205 der Firma Union Carbide Corporation) und dem unter a) verwendeten Polyacrylamid im Gewichtsverhältnis 2:1, so betrug delta-RV nur 30 %.

Beispiel 2

- Zu einem ebenfalls handelsüblichen gerüststofffreien Allzweckreinigungsmittel mit der Zusammensetzung:
- 2 % C₁₂-C₁₄-Alkandiol•10 EO
 - 8 % Natrium-C₁₂-C₁₄-Alkylbenzosulfonat
- Rest auf 100 %: entmineralisiertes Wasser,
- wurden 0,2 % der im Beispiel 1 angegebenen Reinigungsverstärkermischung zugegeben. Die Anwendung erfolgte ebenfalls mit der unverdünnten Mischung. Delta-RV betrug 36 %. Bei Zugabe der gleichen Menge nach dem Stand der Technik theoretisch möglicher Reinigungsverstärkermischung (vgl. Beispiel 1) betrug delta-RV nur 26 %.

In der nachfolgenden Tabelle werden Beispiele von Gemischen aus verschiedenen, überwiegend aus anionischen und nichtionischen Tensiden und verschiedenen oder gar keinen Gerüstsubstanzen angegeben, die mit wesentlich geringeren Mengen an erfindungsbegründenden Polymergemischen versetzt wurden, als bei den Beispielen 1 und 2 und ihre Reinigungsleistung bei 25 °C und 16 °d ermittelt. Die Ergebnisse von delta-RV zeigen, daß selbst dann signifikante Verbesserungen erzielt werden konnten. (In den Beispielen 3 bis 7 wurden verdünnte (10g Produkt pro Liter Leitungswasser von 25 °C mit 16 °d) und in den Beispielen 8 bis 10 unverdünnte (6g Produkt) Reinigungsmittelgemische eingesetzt.)

Tabelle

Reinigungsverstärkende Wirkung der Polymerenkombination

Bei- spiel	Tensidgehalt (g/l) (bei Anwendung)	Polymere (g/l) (bei Anwendung)	Mischungs- Gew.-verhält- nis	Gerüstsubstanz (g/l) (bei Anwendung)	delta-RV
1	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylben- zolsulfonat (0,8)/	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ Polyacrylamid	1 : 0 4 : 1 2 : 1	Pentatriumtri- phosphat (0,3)	- 7 - 5 + 6
	* 10 EO (0,2)	(0,01)	1 : 1		- 6
			0 : 1		- 13
2	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylben- zolsulfonat (0,8)/	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ Polyacrylamid	1 : 0 4 : 1 2 : 1	Pentatriumtri- phosphat (0,3)	+ 7 + 9 + 12
	* 10 EO (0,2)	(0,03)	1 : 1		+ 3
			0 : 1		+ 8
3	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylben- zolsulfonat (0,8)/	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ Polyacrylamid	1 : 0 2 : 1 1 : 1	Keine	+ 1 + 10 + 2
	* 10 EO (0,2)	(0,03)	0 : 1		+ 5

Tabelle

Reinigungsverstärkende Wirkung der Polymerenkombination

Bei- spiel	Tensidgehalt (g/l) (bei Anwendung)	Polymere (g/l) (bei Anwendung)	Mischungs- Gew.-verhält- nis	Gerüstsubstanz (g/l) (bei Anwendung)	delta-RV
4	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylben- zolsulfonat (0,8)/	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ Polyacrylamid (0,03)	1 : 0 2 : 1 1 : 1 0 : 1	Natriumcitrat (0,3)	+ 2 + 10 + 7 0
5	C ₁₂ /C ₁₄ -Alkylben- zolsulfonat (0,8)/	Talgalkohol * 80 EO /Polyacrylamid (0,03)	1 : 0 2 : 1 1 : 1 0 : 1	Pentataniumtri- phosphat (0,3)	+ 15 + 16 + 19 + 8

Tabelle

Reinigungsverstärkende Wirkung der Polymerenkombination

Bei- spiel	Tensidgehalt (g/l) (bei Anwendung)	Polymere (g/l) (bei Anwendung)	Mischungs- Gew.-verhält- nis	Gerüstsubstanz (bei Anwendung)	delta-RV
6	C_8/C_{10} -Alkylgluco- sid mit GE 1,8	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ C_{12}/C_{14} Polyacrylamid	1 : 0 2 : 1 0 : 1	Pentatriumtri- phosphat (0,3)	0 + 4 + 2
	Alkandiol * 10 EO (0,2)	(0,03)			
7	C_{13}/C_{15} sek. Alkansulfonat (0,8)	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ C_{12}/C_{14} Alkan- diol * 10 EO (0,2)	1 : 0 2 : 1 0 : 1	Pentatriumtri- phosphat (0,3)	+ 8 + 6 + 9
8	C_{12}/C_{14} Alkylsul- fat (60) / Kokos- fettsäuremono- ethanolamid (10)	12-Hydroxystearyl- alkohol * 73 EO/ Polyacrylamid (3)	2 : 1	Na-Gluconat (20)	+ 26 (unver- dünntes Produkt)

Tabelle

Reinigungsverstärkende Wirkung der Polymerenkombination

Bei- spiel	Tensidgehalt (g/l) (bei Anwendung)	Polymere (g/l) (bei Anwendung)	Mischungs- Gew.-verhält- nis	Gerüstsubstanz (g/l) (bei Anwendung)	delta-RV
9	C ₁₂ /C ₁₄ Alkylben- zolsulfonat (80)/ C ₁₂ /C ₁₄ Alkan- diol · 10 EO (20)	12-Hydroxystearyl- alkohol · 73 EO/ Polyacrylamid (3)	2 : 1	Na-Gluconat (20)	+ 28 (unver- dünntes Produkt)
10	C ₁₂ /C ₁₄ Fettalko- hol · 5 EO · 4 PO (50)/ C ₁₂ /C ₁₄ Alkyldimethyl- benzylammonium- chlorid (20)	12-Hydroxystearyl- alkohol · 73 EO/ Polyacrylamid (3)	2 : 1	Ethylendiamin- tetraessigsäure (24)	+ 9 (unver- dünntes Produkt)

x EO = Anlagerungsprodukt von x Mol Ethylenoxid an Grundsubstanz
 x PO = Anlagerungsprodukt von x Mol Propylenoxid an Grundsubstanz

Ansprüche

1. Reinigungsmittel für harte Oberflächen auf Basis von Tensiden, Reinigungsverstärken, gegebenenfalls mit einem Gehalt an Gerüstsubstanzen, sowie sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Reinigungsverstärker ein Gemisch aus Polyacrylamiden und hochpolyethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkanolen enthalten.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, d. h., daß der Reinigungsverstärker aus einem Gemisch aus Polyacrylamiden und hochpolyethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkanolen im Gewichtsverhältnis 1 : 3 bis 3 : 1, vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 besteht.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 und 2, d. h. daß sie 0,5 bis 40, vorzugsweise 5 bis 20 Gewichtsprozent an Tensiden oder Tensidgemischen, 0 bis 6, vorzugsweise 1,0 bis 6 Gewichtsprozent an organischen oder anorganischen Gerüstsubstanzen, 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent an Reinigungsverstärkern, sowie bis zu insgesamt 100 Gewichtsprozent Gesamtgewicht an Wasser, und als sonstige übliche Bestandteile derartiger Mittel, Lösungsmittel, Hydrotrope, Konservierungsmittel, antimikrobiell wirksame Mittel, Viskositätsregler, pH-Regulatoren, Parfüm und Farbstoffe enthalten.
4. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 3, d. h., daß sie als Polyacrylamide Polymere oder Copolymere des Acrylamids der allgemeinen Formel $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO NH}_2)-)_n$ mit Molgewichten von 300 000 bis 15 000 000, vorzugsweise 2 000 000 bis 12 000 000 enthalten.
5. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 4, d. h., daß sie als hochpolyethoxylierte ein- oder mehr-, vorzugsweise ein- oder zweiwertige Alkanole Anlagerungsprodukte von 30 bis 150, vorzugsweise von 40 bis 90 Mol Ethylenoxid an end- oder innenständige Hydroxyalkanole mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten.
6. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, d. h., daß sie als hochpolyethoxylierte ein- oder zweiwertige Alkanole Anlagerungsprodukte von 40 bis 90 Mol Ethylenoxid an Stearyl-oder 12-Hydroxystearylalkohol enthalten.