

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 373 349
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **89120518.9**

(51)

Int. Cl.⁵: **C11D 1/37**

(22)

Anmeldetag: **06.11.89**

(30)

Priorität: **14.11.88 DE 3838533**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.06.90 Patentblatt 90/25

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
ES

(71)

Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

(72)

Erfinder: **Middelhaue, Birgit, Dr.**
Robert-Koch-Strasse 24
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: **Jost, Frantisek, Dr.**
Bonner Strasse 14
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Hermann-Hesse-Strasse 5
D-4006 Erkrath(DE)
Erfinder: **Kiewert, Eva, Dr.**
Am Langen Weiher 6
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Jeschke, Peter, Dr.**
Macherscheider Strasse 137
D-4040 Neuss 1(DE)

(54)

Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

(57)

Flüssiges Reinigungsmittel mit gesteigerter Reinigungsleistung für harte Oberflächen aus 0,02 bis 40 Gew.-% einer anionischen Tensidmischung aus

a) sulfatierten Hydroxyalkylpolyethylen- oder Hydroxyalkylpolypropylenglykolethern der allgemeinen

Formel

$R^1\text{-CH}(\text{SO}_3\text{M})\text{-CH}(\text{R}^3)\text{-(OCHR}^4\text{-CH}_2)_n\text{-OR}^2$ mit

$R^1 = \text{H}$ oder Alkyl- C_{1-16} , $R^2 = \text{Alkyl-}\text{C}_{1-22}$

$R^3 = \text{Alkyl-}\text{C}_{1-16}$ oder bevorzugt H;

$R^4 = \text{-CH}_3$ oder bevorzugt H;

M = H, Ammonium, Alkylammonium Alkanolammonium (C_{1-4}) oder

einwertiges Metallatom; n = 0-20, und

b) Di-octylsulfosuccinaten im Mischungsverhältnis 1:10 - 10:1, sowie organischen oder anorganischen Gerüstsubstanzen. Vorteilhaft enthalten die wäßrigen Lösungen der Mittel Lösungsvermittler wie Toluol, Xylol- oder Cumolsulfonat, niedermolekulare Alkohole beziehungsweise kurzkettige Fettalkohole und insbesondere Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen (C_{1-6}) im Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsvermittler von 1:0 - 1:2 sowie sonstige übliche Bestandteile wie Farb- und Duftstoffe, Konservierungsmittel und nichtionische Tenside.

EP 0 373 349 A2

Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen

Flüssige Allzweckreinigungsmittel für die Anwendung im Haushalt und in Gewerbebetrieben haben im letzten Jahrzehnt ihren festen Platz eingenommen, da sie einfach und problemlos anwendbar sind. Meist werden die Mittel als vorzugsweise wäßrige Konzentrate in den Handel gebracht. Sie lassen sich verdünnt oder unverdünnt auf ein feuchtes saugfähiges Tuch beliebiger Beschaffenheit oder einen Schwamm aufbringen, mit dem dann die harten Oberflächen aus Metall, lackiertem Holz, Kunststoff, keramischen Erzeugnissen, wie Porzellan, Fliesen, Kacheln und dergleichen, abgewischt und dadurch Staub, Fettschmutz und Flecken entfernt werden. Dabei wird gewünscht, daß diese Oberflächenbehandlung keine Reinigungsmittelflecken und -streifen zurückläßt und keine Nachbehandlung, beispielsweise mit einem mit klarem Wasser getränkten, feuchten Tuch, erfordert.

10 Vom Markt her und aus der Literatur sind zahlreiche derartige Reinigungsmittel bekannt. So werden in der DE 23 17 076 Geschirrspülmittel aus Dialkylsulfosuccinat und Alkylsulfat bzw. Alkylethersulfat beschrieben, die eine gute Schaumbeständigkeit aufweisen.

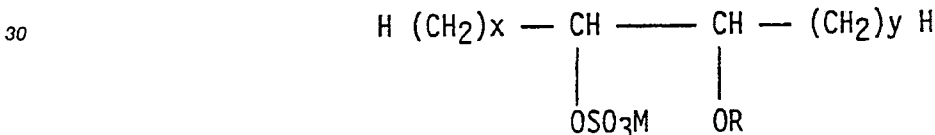
In der EP 71 411 werden flüssige Detergenezusammensetzungen beschrieben, die aus einem Gemisch von Dialkylsulfosuccinaten mit anionischen und/oder nichtionischen Tensiden bestehen. Diese Mischungen 15 sollen sich durch gute Reinigungsleistungen und gute Schaumeigenschaften auszeichnen.

In der EP 112 044 werden flüssige Detergenezusammensetzungen aus Dialkylsulfosuccinaten in Kombination mit Alkylethersulfaten beschrieben, die eine spezielle C-Kettenverteilung aufweisen. Die Formulierungen zeichnen sich durch verbesserte Leistung und Konfektionierbarkeit aus.

In der EP 112 045 werden flüssige Detergenezusammensetzungen aus Dialkylsulfosuccinaten in 20 Kombination mit weiteren Tensiden (z. B. Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten oder Fettalkoholethersulfaten) und geringen Mengen an Mg^{2+} -Ionen beschrieben. Der Zusatz von Mg^{2+} führt zu Leistungsvorteilen und verbessert die Konfektionierung.

In der EP 112 047 sind flüssige Detergenezusammensetzungen aus Dialkylsulfosuccinaten mit Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten und Fettalkoholethersulfaten beschrieben. Die ternären Kombinationen 25 sollen sich durch verbesserte Leistung und Konfektionierungseigenschaften auszeichnen.

In der US 3 639 291 wird die synergistische Tensidkombination aus vicinalen Alkylethersulfaten der Formel



35 mit $0 < x < 15$ und
 $0 < y < 15$ und

13 $< x + y < 15$ mit Alkylbenzolsulfonaten insbesondere zur Verwendung zum manuellen Spülen beschrieben. Für $y = 0$ folgt, daß die C-Kettenlänge $13 < x < 15$ beträgt. Die in dieser Schrift bevorzugt 40 beanspruchten Tenside weisen eine C-Kettenlänge von maximal 12 auf.

In der DE 26 51 925 werden 1-Methoxysulfate, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln beansprucht. Sie sollen sich durch ein hohes Reinigungsvermögen auszeichnen. Als 45 zusätzliche Tenside werden unter anderem anionische Tenside, sowie sonstige üblicherweise in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln enthaltene Wirkstoffe erwähnt, ohne jedoch ihre Wirkung in flüssigen Reinigungsmitteln an harten Oberflächen nachzuweisen.

In der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung DE 37 23 548.8 wird ein Verfahren zur Herstellung von neuen sulfatierten Hydroxymischethern und ihre Verwendung als Netzmittel und Waschmittelrohstoff 50 beschrieben.

Darüber hinaus ist auch aus der Patentliteratur bekannt, Reinigungsmitteln zur Verstärkung ihrer Reinigungskraft verschiedene Polymere zuzusetzen.

So sind aus der US 3 406 208 flüssige Reinigungsmittel bekannt, die wasserlösliche hochmolekulare Substanzen als Schmutzträger enthalten können. Als Beispiele werden wasserlösliche Salze der Polyacrylsäure und auch wasserlösliche Derivate der Cellulose wie Carboxymethylcellulose genannt.

Aus der US 35 91 509 sind flüssige Allzweckreiniger bekannt, die neben wasserlöslichen synthetischen oberflächenaktiven Substanzen, organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls wasserlöslichen Gerüst-

substanzen eine geringe Menge einer speziellen wasserlöslichen Carboxymethylcellulose sowie Wasser enthalten.

Aus der US 3 970 594 sind flüssige, gerüststoffhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit geringen Mengen an Tensiden in Kombination mit geringen Mengen eines Gemisches aus Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon und Polysaccharidsalz bekannt, die ebenfalls ein verbessertes Schmutzentfernungsvermögen aufweisen sollen.

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

Schließlich sind noch aus der DE 28 40 463 flüssige Reinigungsmittel für harte Oberflächen bekannt, die als reinigungsverstärkende Zusätze wasserlösliche Polyethylenglykole enthalten.

Nicht alle der vorstehend genannten polymeren Reinigungsverstärker genügen unter strengsten ökologischen Gesichtspunkten (vollständige Mineralisierung der eingesetzten Rohstoffe) voll den Ansprüchen, die der Verbraucher heute auch an ein flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen stellt. Einige der bekannten Polymeren haben außerdem Nachteile z. B. unzureichende Löslichkeit, zu starke Verdickungswirkung oder Rückstands-, d. h. Schlieren- oder Filmbildung bei der Anwendung der Mittel, wenn sie diese Polymeren in den Mengen enthalten, die zu einer deutlichen Reinigungsverstärkung notwendig sind.

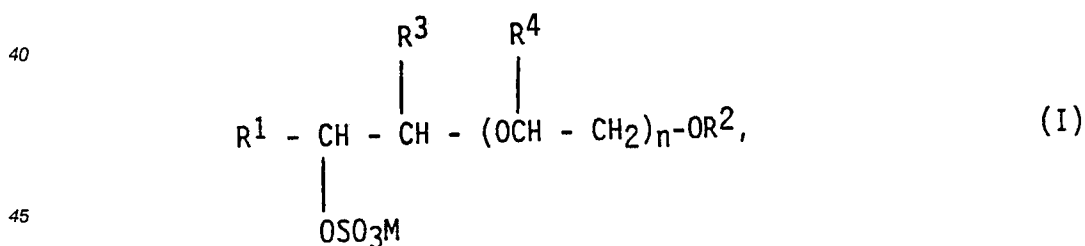
Die alkylbenzolsulfonat- und polymerhaltigen Formulierungen weisen nun aber ein hervorragendes Leistungsprofil auf, das von polymer freien Formulierungen allein auf Tensidbasis bisher nicht erreicht werden konnte.

Hydroxymischethersulfate, hergestellt wie in der DE 37 23 354.8 beschrieben, zeigen unerwarteterweise zusammen mit Allzweckreinigern sonst üblichen Aniontensiden bei keinem Mischungsverhältnis Reinigungsleistungen, wie man sie für gute Produkte erwarten würde.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß man zu einer nicht vorhersehbaren Steigerung der Reinigungsleistung flüssiger Reinigungsmittel für harte Oberflächen kommt, wenn man eine Mischung aus Hydroxymischethersulfaten und Sulfosuccinaten einsetzt. Die Reinigungsleistung dieser Mischungen erreicht bei optimalen Mischungsverhältnissen sogar bei Abwesenheit von Polymeren das Niveau guter alkylbenzolsulfonathaltiger Rezepturen mit einem Polymeranteil.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen auf Basis verdünnter, vorzugsweise wäßriger Lösungen mit einem Gehalt an anionischen Tensiden, organischen und/oder anorganischen Gerüstsubstanzen, gegebenenfalls wasserlöslichen Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern sowie sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Reinigungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es als anionische Tenside 0,02 bis 40, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-% eines Gemisches aus Hydroxymischethersulfaten und Dialkylsulfosuccinaten im Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 4 enthält.

Die genannten Hydroxymischethersulfate sind sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylpolypropylenglykolether der allgemeinen Formel

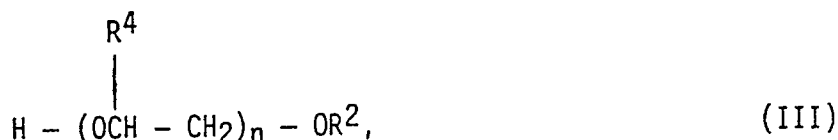


in der

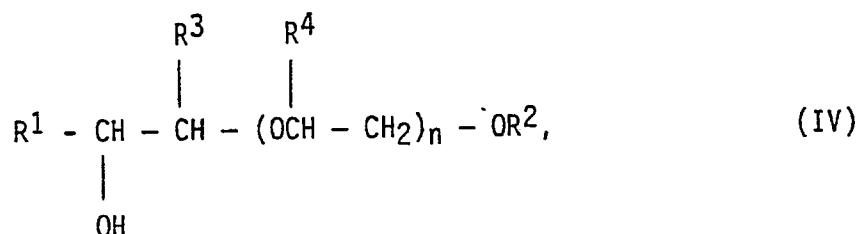
R¹ für Wasserstoff oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 16, vorzugsweise 8 bis 12 C-Atomen,
 R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 16 C-Atomen,
 R³ für vorzugsweise Wasserstoff, aber auch einen linearen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,
 R⁴ für vorzugsweise Wasserstoff, aber auch eine Methylgruppe,
 M für Wasserstoff, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium, worin die Alkyl- und Alkanolreste je 1 bis 4 C-Atome haben, oder ein einwertiges Metallatom und
 n für eine Zahl im Bereich von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 15 stehen sowie von Mischungen mehrerer derartiger Verbindungen. Sie wurden dadurch hergestellt, daß man Epoxide der allgemeinen Formel



in der R^1 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel



in der R^2 , R^4 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines Katalysators zu Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylpolypropylenglykolethern der allgemeinen Formel



in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder deren Mischungen umsetzte, die so erhaltenen Verbindungen (IV) oder deren Mischungen bei erhöhter Temperatur mit einem Sulfatierungsreagenz zur Umsetzung brachte, das rohe Sulfierungsprodukt in eine wäßrige basische Lösung eintrug und das Gemisch bei erhöhter Temperatur hielt, das Gemisch auf einen pH-Wert im neutralen bzw. schwach alkalischen Bereich brachte und die so erhaltenen Produkte (I) oder deren Mischungen gewünschtenfalls in an sich bekannter Weise aus dem Reaktionsgemisch isolierte.

Die Dialkylsulfosuccinate sind Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze und können von einem C_7 , C_8 oder C_9 -Alkohol abgeleitet sein, welcher linear oder verzweigt sein kann, oder von einer beliebigen Mischung daraus. Das bevorzugte Material sind die geradkettigen und verzweigten Di-octylsulfosuccinate. Die Herstellung der Dialkylsulfosuccinate erfolgte nach üblichen Methoden, z.B. durch Veresterung von Maleinsäure und anschließende Sulfonierung mit Bisulfit.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Die Natriumsalze werden meist aus Kostengründen bevorzugt.

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 Ammoniumsalze, insbesondere der Natrium- und Kaliumsalze vorliegen. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die Alkalihydroxide.

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich besonders die alkalisch reagierenden Polyphosphate, insbesondere die Tripolyphosphate sowie die Pyrophosphate. Sie können aus Gründen der Gewässerentrophierung ganz oder teilweise durch organische Komplexbildner ersetzt werden. Weitere erfindungsgemäß brauchbare anorganische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise Bicarbonate, Carbonate, Borate, Silikate oder Orthophosphate der Alkalien.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Aminopolycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylen-diamintetraessigsäure, N-Hydroxyethyl-ethylen-diamintrisessigsäure und Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylen-diphosphonsäure, 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-dihydroxydiphosphonsäure, Phosphonobornsteinsäure, 1-Aminoethan-1,2-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Methyl-amino-

oder Ethylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure).

Als Beispiele für N- oder P-freie Polycarbonsäuren oder deren Salze als Gerüstsubstanzen werden vielfach, wenn auch nicht ausschließlich, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen vorgeschlagen. Ein große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzt ein Komplexbildungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z.
 5 B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydrofuranetracarbonsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Gemische daraus.

Da Reinigungsmittel für den Haushalt im allgemeinen neutral bis schwach alkalisch eingestellt sind, d. h. ihre wäßrigen Gebrauchslösungen bei Anwendungskonzentrationen von 2 - 20, vorzugsweise 5 - 15 g/l Wasser oder wäßriger Lösung einen pH-Wert im Bereich von 7,0 - 10,5, vorzugsweise 7,0 - 9,5, besitzen,
 10 kann zur Regulierung des pH-Wertes ein Zusatz saurer und/oder alkalischer Komponenten, auch als Puffer, 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 bzw. deren saure
 15 Salze oder deren sauer reagierende feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäuren oder der anhydrischen Phosphorsäure, Milchsäure, Polycarbonsäuren, wie z. B. Citronensäure, Weinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Gemische davon und dergleichen.

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

Außerdem kann man an sich bekannte Lösungsvermittler, einzeln oder als Gemische untereinander, einarbeiten, wozu außer den wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln wie insbesondere niedermolekularen aliphatischen Alkoholen mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen auch die sogenannten hydrotropen Stoffe vom Typ der niederen Alkylarylsulfonate beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonate oder kurzkettige Alkylsulfate wie Octylsulfat 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
 30 gehören beispielsweise Di- oder Triethylenglykopolyglycerine sowie die Teilether aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder Glycerin mit aliphatischen, 1 - 6 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden einwertigen Alkoholen.

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

Das Gewichtsverhältnis von Tensid zu Lösungsmittel bzw. Lösungsvermittler kann 1 : 0 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 0,05 bis 1 : 1 betragen.

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
 40 ein Zusatz an Natriumchlorid und/oder Harnstoff.

Außerdem können die beanspruchten Mittel als sonstige übliche Bestandteile Zusätze an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmitteln sowie dafür bekannte nichtionische Tenside enthalten.

45

Versuche

Zum Nachweis der Vorteile der erfindungsgemäßen gegenüber den bekannten Reinigungsmitteln für harte Oberflächen wurden Vergleiche hinsichtlich ihres Reinigungsvermögens angestellt.

50

Prüfung der Reinigungswirkung

Zur Prüfung des Reinigungsvermögens diente die unten beschriebene Testmethode, die sehr gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Die Schmutzablösung von harten Oberflächen wurde im
 55 Reinigungsvermögen-Test, beschrieben in Seifen-Öle-Fette-Wachse 112, 371 (1986), beurteilt.

Das zu prüfende Reinigungsmittel wurde auf eine künstlich angeschmutzte Kunststoffoberfläche gegeben. Als künstliche Anschmutzung diente für die verdünnte Anwendung (0,1 Gew.-% Tensid) die zitierte

Anschmutzung 2. Bei der Anwendung eines Reinigungsmittels mit 10 Gew.-% Tensidgehalt wurde als Testanschmutzung eine Mischung aus Vaseline ^(R), Fettsäureglycerinestern und Pigmenten eingesetzt. Die Testfläche von 26 x 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.

- 5 Ein Kunststoffschwamm wurde bei 0,1 gew.-%igem Tensidgehalt mit 10 ml und die Testfläche ebenfalls mit 10 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt bzw. beschichtet und mechanisch auf der Testfläche bewegt. Bei 10 gew.-%iger Tensidlösung wurde nur die Testfläche mit 10 ml der Reinigungsmittellösung beschichtet. Nach zehn Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d. h., der Weißgrad der
10 so gereinigten Kunststoffoberfläche wurde mit einem photoelektrischen Farbmeßgerät LF 90 (Dr. B. Lange) gemessen. Als Weiß-Standard diente die saubere weiße Kunststoffoberfläche.

- Da bei der Messung der sauberen Oberfläche auf 100 % eingestellt und die angeschmutzte Fläche mit 0 angezeigt wurde, sind die abgelesenen Werte bei den gereinigten Kunststoff-Flächen mit dem Prozentgehalt Reinigungsvermögen (% RV) gleichzusetzen. Bei den nachstehenden Versuchen sind die angegebenen
15 Werte RL rel. [%] die nach dieser Methode ermittelten Werte für das Reinigungsvermögen der untersuchten Reinigungsmittel, bezogen auf die Reinigungsleistung der Vergleichsrezeptur (RL = 100 %). Sie stellen jeweils Mittelwerte aus 3fachen Bestimmungen dar.

20 Beispiele

Beispiel 1:

- 25 Folgende Allzweckreinigerformulierungen wurden bei konzentrierter Anwendung, wie bei hartnäckigen Anschmutzungen im Haushalt üblich, bezüglich ihrer Reinigungsleistung geprüft.

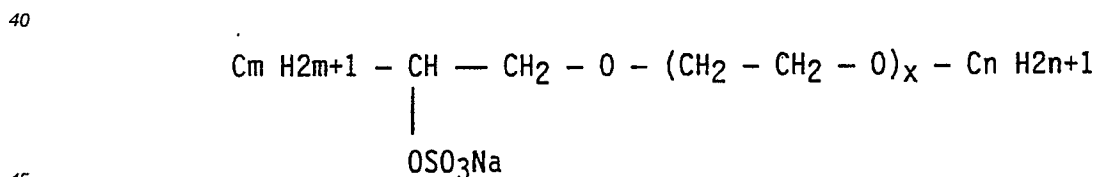
Als Vergleich diente eine leistungsstarke, alkylbenzolsulfonat-und polymerhaltige Formel der folgenden Zusammensetzung; wie sie unter den Schutzzumfang der DE 28 40 463 fällt:

- 30 8 % C₁₀ - C₁₃ Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
2 % Addukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Gemisches aus Oleyl- und Cetylalkohol
2 % Na-gluconat
0,1 % Polyethylenglykol mit einem Molgewicht von ca. 600000 (Handelsprodukt Polyox WSR 205 ^(R) der Firma UCC).
35 Rest Wasser

Der pH-Wert der Formulierungen wurde mit 50 %iger Natriumhydroxidlösung jeweils auf 7,0 eingestellt.

Die Reinigungsleistung (RL rel.) der Formulierungen werden jeweils in [%], bezogen auf die Reinigungsleistung der Vergleichsrezeptur als Standard (RL = 100), im folgenden angegeben.

Die allgemeine Formel der hier geprüften Hydroxymischethersulfate (HMS) lautet:



Die Parameter m, x und n charakterisieren die HMS damit eindeutig.

Als Dialkylsulfosuccinat wurde Di-isooctylsulfosuccinat, Na-Salz eingesetzt.

50

55

Rezepturen:

5	HMS	10	8	6	4	2	-
10	Dialkylsulfo- succinat	-	2	4	6	8	10
	Na-gluconat	2	2	2	2	2	2
15	Wasser	Rest	→				

20

25	HMS			RL rel. [%]					
	n	x	m						
30	4	4	10	20	64	114	111	51	33
35	4	10	12	35	43	137	146	124	46
	4	15	10	29	33	119	124	97	35
40	12/14	9	10	28	34	131	126	63	34

45

Die Versuche zeigen, daß leistungsstarke Rezepturen durch synergistische Kombinationen von Hydroxymischethersulfaten mit Dialkylsulfosuccinaten aufgestellt werden können. Die Parameter m, x und n können über einen großen Bereich variieren.

50

Beispiel 2:

Folgende Allzweckreinigerformulierungen wurden bei im Haushalt üblichen Anwendungskonzentrationen (0,1 Gew.-% Tensid) bezüglich ihrer Reinigungsleistung geprüft.

55 Im Vergleich dazu wurde die in Beispiel 1 beschriebene alkylbenzolsulfonat- und polymerhaltige Formel geprüft, die 1 : 100 mit Wasser verdünnt wurde.

Rezepturen:

5	HMS	0,1	0,08	0,06	0,04	0,02	-
10	Dialkylsulfo- succinat	-	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1
	Na-gluconat	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
15	Wasser	Rest	→				

20	HMS			RL rel [%]					
	n	x	m						
25	4	10	12	73	78	89	110	84	81
30	1	0	12	54	55	64	89	76	76

Die Versuche zeigen, daß auch bei dieser Anwendungskonzentration synergistische Effekte zu beobachten sind, die zu guten bis sehr guten Reinigungsleistungen führen. Derartige Zusammensetzungen lassen sich auch in Form von Sprühreinigern konfektionieren.

Beispiel 3:

Die folgenden Versuchsdurchführungen sollen nachweisen, daß insbesondere Kombinationen mit einem Hydroxymischethersulfat (HMS), charakterisiert durch die Parameter $n = 4$, $x = 10$ und $m = 12$, über einen weiten Konzentrationsbereich mit verschiedenen Builderkomponenten, Lösungsmitteln und Lösungsvermittlern bzw. deren Gemische zu sehr guten Reinigungsleistungen führen. Die Produkte waren bei Raumtemperatur optisch transparent (klar). Bei Anwendung von Gemischen aus Lösungsmitteln und Lösungsvermittlern, z. B. aus Cumolsulfonat und Octylsulfat oder Ethanol und Octylsulfat, benötigte man geringere Mengen dieser Komponenten zur Erzielung klarer Reinigungsmittellösungen als bei Anwendung der einzelnen Komponenten. Der pH-Wert der 10 %igen Formulierungen betrug jeweils 7.

Die in der Tabelle aufgeführten Bezeichnungen für die Produkte haben folgende Bedeutung:

NTA: Nitrilotriessigsäure

EDTA Ethylendiamintetraessigsäure

STP: Natriumtripolyphosphat

Sokalan^(R) DCS: Gemisch aus Glutarsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure von der BASF

In der ersten Zeile sind die Reinigungsleistungen RL rel. [%] bei Anwendungskonzentration, d. h. 0,1 Gew.-% Tensid, bestimmt. Die Reinigungsleistungen RL rel. [%] bei konzentrierter Anwendung, d. h. mit 10 % Tensidgehalt sind in der zweiten Zeile zusammengestellt.

HMS	4	4	4	5	5	5	5	6	6	6	6	6
Dialkylsulfo-succinat	6	6	6	5	5	5	5	4	4	4	4	4
Na-gluconat	2	2	2	2	-	-	-	2	-	-	-	-
NTA	-	-	-	-	2	-	-	-	2	-	-	-
Sokalan (R) DCS	-	-	-	-	-	2	-	-	-	2	-	-
STP	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	2
Cumolsulfonat	8	-	-	6	-	-	6	-	0,5	-	0,5	-
Ethanol	-	8	-	-	6	-	-	-	-	-	-	-
Octylsulfat	-	-	3	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-
Wasser	Rest											

	RL rel. [%]									
10 % AS-Tensid	109	114	110	113	114	110	114	110	114	
0,1 % AS-Tensid (1 : 100)	97	99	90	91	90	89	91	89	91	

50

55

Exemplarisch seien hier Kombinate mit dem Hydroxymischethersulfat, charakterisiert durch $m = 12$, $x = 10$ und $n = 4$, und den folgenden Cotensiden:

Exemplarisch seien hier Kombinationen mit dem Hydroxymischethersulfat, charakterisiert durch $m = 12$, $x = 10$ und $n = 4$, und den folgenden Cotensiden:

ABS: C₁₀₋₁₃-Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz
 FAS: C₁₂₋₁₄-Alkylsulfat, Na-Salz
 SAS: C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat, Na-Salz
 FES: C₁₂₋₁₄-Alkylethersulfat, Na-Salz mit ca. 2 EO

aufgeführt.

In der ersten Zeile sind die Reinigungsleistungen RL rel. [%] bei einer Gesamttensidkonzentration von 10 Gew.-% angegeben. Nach Verdünnung (1 : 100) der Rezepturen mit Wasser wurde dann die Reinigungsleistung RL rel. [%] bei Anwendungskonzentration, d. h. 0,1 Gew.-% Tensid, bestimmt. Diese
5 Ergebnisse sind in der zweiten Zeile zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

HMS	10	8	6	4	2	-	8	6	4	2	-	8	6	4	2	-
LAS	-	2	4	6	8	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAS	-	-	-	-	-	-	2	4	6	8	10	-	-	-	-	-
SAS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	4	6	8	10
FES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na-gluconat	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Wasser	Rest															

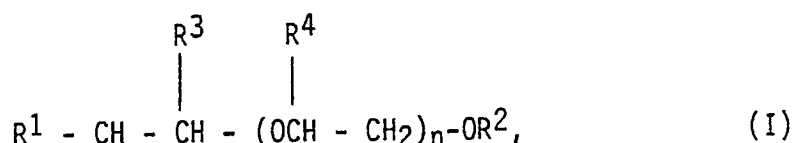
RL rel. [%]

10 % AS-Tensid	29	25	22	22	25	36	113	24	21	19	22	27	27	27	27	20	20	20	20
0,1 % AS-Tensid (1 : 100)	70	73	80	79	96	84	67	66	62	61	59	74	72	72	83	76	63	60	55

Ansprüche

1. Flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, auf Basis verdünnter, vorzugsweise wäßriger Lösungen mit einem Gehalt an anionischen Tensiden, organischen und/oder anorganischen Gerüstsubstanzen, gegebenenfalls wasserlöslichen Lösungsmitteln oder Lösungsvermittlern sowie sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 0,02 bis 40, vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.% eines Gemisches aus Hydroxymischethersulfaten und Dialkylsulfosuccinaten im Gewichtsverhältnis 1 : 10 bis 10 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 1 : 4 enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Hydroxymischethersulfate sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen-und/oder Hydroxyalkylpolypropylenglykolether der allgemeinen Formel



OSO₃M

in der

R¹ für Wasserstoff oder einen linearen Alkylrest mit 1 bis 16, vorzugsweise 8 bis 12 C-Atomen,

R² für einen linearen oder verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 16 C-Atomen,

R³ für vorzugsweise Wasserstoff, aber auch einen linearen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

R⁴ für vorzugsweise Wasserstoff, aber auch eine Methylgruppe,

M für Wasserstoff, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium, worin die Alkyl- und Alkanolreste je 1 bis 4 C-Atome haben, oder ein einwertiges Metallatom und

n für eine Zahl im Bereich von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 15 stehen sowie von Mischungen mehrerer derartiger Verbindungen enthält.

3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Alkalimetall-, Ammonium- oder substituierte Ammoniumsalze von Dialkylsulfosuccinaten enthält, die von einem linearen oder verzweigtkettigen C₇-, C₈- oder C₉-Alkohol abgeleitet sind, oder von einer beliebigen Mischung daraus.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dialkylsulfosuccinate geradkettige und/oder verzweigtkettige Di-octylsulfosuccinate enthält.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin Lösungsvermittler, vorzugsweise, Toluol, Xylol-oder Cumolsulfonat, niedermolekulare Alkohole bzw. kurzkettige Fettalkoholsulfate oder Gemische davon enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Lösungsvermittler Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gew.-Verhältnis von Tensid zu Lösungsmittel bzw. Lösungsvermittler 1 : 0 bis 1 : 2, vorzugsweise 1 : 0,05 bis 1 : 1 beträgt.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als sonstige übliche Bestandteile weiterhin Farb- und Duftstoffe, Konservierungsmittel sowie nichtionische Tenside enthält.