

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 86104371.9

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 11 D 3/37**  
**C 11 D 3/43**

(22) Anmeldetag: 29.03.86

(30) Priorität: 06.04.85 DE 3512535

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.10.86 Patentblatt 86/42

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

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

(72) Erfinder: **Schumann, Klaus, Dr.**  
**Keplerstrasse 33**  
**D-4006 Erkrath(DE)**

(72) Erfinder: **Guirr, Ortburg**  
**Eichhornstrasse 68**  
**D-4150 Krefeld 1(DE)**

(72) Erfinder: **Janschuk, Theodor**  
**Friedingstrasse 54**  
**D-4000 Düsseldorf(DE)**

(54) **Verfahren zum manuellen Reinigen von Gegenständen mit harten Oberflächen.**

(57) Verwendet wird eine flüssige Mischung von synthetischen anionischen Tensiden vom Sulfat- und Sulfonat-Typ, gegebenenfalls nichtionischen Tensiden oder Amphotensiden mit einem Zusatz einer Kombination aus a) hochpolymeren wasserlöslichen Polyethylenglykolen, b) einem oder mehreren fettlösenden Lösungsmitteln, insbesondere Terpenverbindungen, c) einer Gerüstsubstanz und d) gegebenenfalls einem pH-Wert-Regulator, wobei der pH-Wert der flüssigen Mischung auf 6,5 bis 8 eingestellt wird und wobei entweder mit der konzentrierten Mischung oder mit einer auf etwa 0,5 g/l bis 5 g/l verdünnten wässrigen Mischung gereinigt wird. Hautfreundliches Verfahren zum manuellen Reinigen von Geschirr sowie sonstigen harten Oberflächen.

- 1 -

0197480

4000 Düsseldorf, 04.04.1985  
Henkelstraße 67

Henkel KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Wf/Ne

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

5

D 7261 EP

"Verfahren zum manuellen Reinigen von Gegenständen mit  
harten Oberflächen"

10

Marktübliche, flüssige, manuell und meist bei leicht  
erhöhten Temperaturen anwendbare Geschirreinigungs-  
mittel enthalten als Wirkstoffe im wesentlichen Ge-  
mische synthetischer anionischer Tenside in Mengen  
15 von etwa 4 bis 60 Gew.-% sowie gegebenenfalls z. B. als  
Schaumstabilisatoren geringe Mengen an nichtionischen  
Tensiden, vorzugsweise Alkanolamide, oder Amphotenside  
wie Betaine sowie Lösungsmittel, Lösungsvermittler,  
20 hydrotrope Substanzen, Duft- und Farbstoffe, Kon-  
servierungsmittel, Mittel zur Viskositätseinstellung,  
zur pH-Werteinstellung und Elektrolyte. Der pH-Wert  
liegt aus Hautschutzgründen bei etwa 5,5 bis 8,0. Unter  
Umständen können sie, was aber nicht typisch ist, für  
den Einsatz in Gegenden mit stark eisenhaltigem Wasser  
25 noch geringe Mengen an Gerüstsubstanzen oder Komplex-  
bildnern wie Hexametaphosphat oder Ethylendiamintetra-  
acetat enthalten. Solche Mittel sind beispielsweise aus  
dem europäischen Patent 36 625 bekannt.

30 Ebenfalls marktübliche Allzweckreinigungsmittel, d. h.  
Mittel zum Reinigen von diversen harten Oberflächen im  
Haushalt und in Gewerberäumen, enthalten als Wirkstoffe  
bevorzugt Kombinationen von anionischen und nichtioni-  
schen Tensiden in einer Gesamtmenge von etwa 5 bis 15  
35 Gew.-% sowie reinigungsverstärkende Gerüstsubstanzen in

...

Mengen von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%. Als weitere reinigungsverstärkende Bestandteile werden meist Lösungsmittel, darunter auch Terpenverbindungen, und zur Steigerung der Reinigungsleistung als organische Polymere

5 Polyethylenglykole der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ , wobei  $n$  zwischen 4 800 und 64 600 variieren kann, zugesetzt. Diese Mittel werden ebenfalls mit Farb- und Duftstoffen, Elektrolyten und

10 Viskositätsreglern konfektioniert. Ihr pH-Wert liegt vorzugsweise im Bereich von 8,5 bis 11, da das Reinigungsvermögen, das bei diesen Mitteln überwiegend bei Raumtemperatur zur Geltung kommen muß, im alkalischen Milieu im allgemeinen besser ist als im neutralen oder

15 sauren. Derartige Allzweckreinigungsmittel sind beispielsweise auch aus der deutschen Patentschrift 27 09 690 und aus der europäischen Patentschrift 9 193 bekannt.

Der Zusatz von Terpenen als Lösungsvermittler in flüssigen Schwerwaschmitteln ist auch aus der britischen

20 Patentschrift 1 237 874 bekannt.

In der Regel werden also für zwei zwar verwandte, aber doch unterschiedliche Reinigungssektoren zwei verschiedenen zusammengesetzte Reinigungsmittel angeboten und

25 verwendet. Im Haushaltsalltag werden jedoch häufiger gerade manuell anwendbare Geschirreinigungsmittel auch zum Reinigen harter Oberflächen, insbesondere im Küchenbereich verwendet, wobei der Reinigungserfolg

30 dann aber nicht optimal sein kann, wie vorstehend dargelegt wurde. Dabei ist es gleichgültig, ob die Geschirreinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form angewendet werden. Auch der umgekehrte Einsatz von handelsüblichen Allzweckreinigungsmitteln

35

zum manuellen Geschirrspülen führt zu unbefriedigenden Ergebnissen.

- Es bestand also das Bedürfnis nach einem Mehrbereichs-  
mittel, bei dem hohe Spülleistung und Hautfreundlichkeit  
mit dem hohem Emulgiervermögen der üblichen Allzweckreinigungsmittel vereint ist, das heißt, das  
bei neutralem pH-Wert eine Reinigungsleistung aufweist,  
wie sie sonst nur bei alkalischen Reinigungsmitteln  
auftritt. Die Aufgabe lag darin, ein einziges Reinigungsmittel für sämtliche, insbesondere im Haushalt  
anfallenden Reinigungsprobleme in Verbindung mit harten Oberflächen, zu finden.
- Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zum  
manuellen Reinigen von Gegenständen mit harten Oberflächen, insbesondere zum manuellen Spülen von Geschirr, unter Verwendung einer flüssigen Mischung, die  
synthetische anionische Tenside vom Sulfat- und/oder  
Sulfonattyp, insbesondere Gemische von Sulfat- und  
Sulfonattensiden, sowie gegebenenfalls nichtionische Tenside oder Amphotenside in wäßriger Lösung enthält,  
dadurch gekennzeichnet, daß man der flüssigen Mischung eine Kombination aus
- a) hochpolymeren wasserlöslichen Polyethylenglykolen,
  - b) wenigstens einem fettlösenden Lösungsmittel, insbesondere Terpenverbindungen,
  - c) einer Gerüstsubstanz und
  - d) gegebenenfalls einem pH-Wert-Regulator
- zusetzt, wobei der pH-Wert der flüssigen Mischung auf 6,5 bis 8 eingestellt wird und wobei das Reinigen mit der konzentrierten flüssigen Mischung oder deren auf etwa 0,5 g/l bis 5 g/l verdünnten wäßrigen Lösung durchgeführt wird.

Die Erfindung betrifft vorzugsweise ein Verfahren zum manuellen Reinigen von Gegenständen mit harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der flüssigen Mischung eine Kombination aus a) 0,01 bis  
5 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Gew.-% eines hochpolymeren wasserlöslichen Polyethylenglykols der Formel  $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$  mit  $n = 4\ 800$  bis  $64\ 600$ , b) 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer Terpenverbindungen, c) 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,5  
10 bis 1,0 Gew.-% einer Gerüstsubstanz, und d) 0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% an Mitteln zur pH-Einstellung von 6,5 bis 8 zusetzt.

Man kann diesen Mitteln gegebenenfalls auch noch 0 bis  
15 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% an nichtionischen und/oder Amphotensiden sowie sonstige in flüssigen Reinigungsmitteln übliche Hilfsstoffe, insbesondere Duft- und Farbstoffe, Lösungsvermittler, Hydrotrope, Elektrolyte und Konservierungsmittel zusetzen.

20 Die Herstellung der beanspruchten Mittel erfolgt vorzugsweise durch Vorlegen der berechneten Wassermenge, Einlaufenlassen des Tensidgemisches oder der einzelnen Tenside in getrennter Form ohne Rühren bei  
25 Raumtemperatur, anschließendes sanftes Rühren ohne Schaumbildung bis zum Verschwinden der gebildeten Schlieren, Aufstreuen der Gerüstsubstanzen auf die Flüssigkeitsoberfläche und ebenfalls sanftes Verrühren, Einrühren einer 2 bis 5 gewichtsprozentigen wäßrigen  
30 Lösung des Polyethylenglykols, Einrühren der Terpenverbindung sowie gegebenenfalls Aufstreuen oder Einrühren sonstiger üblicher Hilfsstoffe und pH-Werteinstellung auf 6,5 bis 8 durch Säure- oder Alkalizusatz.

Durch das beanspruchte Verfahren erfolgt bei der manuellen Geschirreinigung eine verbesserte Emulgierung von Fettanschmutzungen und eine genau so gute Reinigung stark verschmutzter harter Oberflächen wie bei der  
5 Verwendung von Allzweckreinigungsmitteln mit einem sonst üblichen pH-Wert von 8,5 bis 11.

Als synthetische Aniontenside, von denen wie bei manuell anzuwendenden Geschirreinigungsmitteln üblich  
10 mindestens zwei verschiedene gemeinsam eingesetzt werden, 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  $C_{9-15}$ -Alkylgruppen und die Tenside vom Sulfonattyp, wie vorzugsweise die Alkansulfonate, die aus  $C_{12}-C_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch  
15 Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die Olefinsulfonate, das sind Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer  
20 und saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Weitere brauchbare Tenside sind die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren, z. B. alpha-sulfonierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder  
25 Talgfettsäuren.  
30

Besonders geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester von primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. von Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen,  
35

...

- Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, oder den  
C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkoholen, und solche von sekundären  
Alkoholen dieser Kettenlängen. Daneben kommen die  
Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid  
5 ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw.  
ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole in  
Betracht. Ferner geeignet sind sulfatierte  
Fettsäurealkanolamide und sulfatierte Fettsäuremono-  
glyceride.
- 10
- Alle diese anionischen Tenside werden bevorzugt in Form  
der Salze eingesetzt, insbesondere in Form der Natrium-  
salze, aber auch als Kalium- oder Ammoniumsalze oder  
als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di-  
15 oder Triethanolamin. Ihre Mengen in den verfahrensgemäß  
eingesetzten Mitteln betragen 10 bis 40, vorzugsweise  
15 bis 25 Gewichtsprozent.
- Als gegebenenfalls zusetzbare nichtionische Tenside  
20 eignen sich Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugs-  
weise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphati-  
schen Verbindung mit im wesentlichen 18 bis 20, vor-  
zugsweise 10 bis 16, Kohlenstoffatomen im Alkylrest aus  
der Gruppe der Alkohole, Alkylphenole, Carbonsäuren,  
25 Carbonsäureamide und Carbonsäuremono-, di- und -polyal-  
kanolamide. Besonders wichtig sind die Anlagerungspro-  
dukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole,  
wie z. B. Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalko-  
hol, an Oxoalkohole der entsprechenden Kettenlängen,  
30 oder an entsprechende sekundäre Alkohole, sowie an  
Mono- oder Dialkylphenole mit 6 bis 14 C-Atomen in den  
Alkylresten. Neben diesen wasserlöslichen Nonionics  
sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlös-  
liche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykolether-  
35 resten im Molekül von Interesse, da sie zusammen mit

wasserlöslichen anionischen Tensiden eingesetzt werden.  
Von besonderem praktischem Interesse sind wegen ihrer  
guten biologischen Abbaubarkeit vor allem die Ethoxy-  
lierungsprodukte von primären aliphatischen Alkanolen  
5 und Alkenolen.

Typische Vertreter für die nichtionischen Tenside mit  
einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 2 bis 7 sind  
beispielsweise die Verbindungen Kokosfettalkohol-3-E0  
10 (E0 = Ethylenoxid), Talgfettalkohol-5-E0, Oleyl-/Cetyl-  
alkohol-5-E0 (Jodzahl 30 bis 50), Talgfettalkohol-7-E0,  
synth.-C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettalkohol-6-E0, C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol-  
3-E0, C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol-7-E0, i-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-Alkandiol-5-E0  
(i = innenständig); sek.-C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohol-4-E0.

15 Beispielfhafte Vertreter für die nichtionischen Tenside  
mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 8 bis 20,  
insbesondere 9 bis 15, sind die Verbindungen Kokosfett-  
alkohol-12-E0, synth.-C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-Fettalkohol-9-E0,  
20 Oleyl-/Cetylalkohol-10-E0, Talgfettalkohol-14-E0,  
C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-Oxoalkohol-13-E0, C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-Oxoalkohol-15 E0,  
i-C<sub>15</sub>-C<sub>17</sub>-Alkandiol-9-E0, C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub>-Oxoalkohol-11-E0,  
sek.-C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohol-9-E0.

25 Ferner sind als nichtionische Tenside die wasserlös-  
lichen, 20 bis 250 Ethylenglykoethergruppen und 10 bis  
100 Propylenglykoethergruppen enthaltenden Anlage-  
rungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol,  
Alkylendiamin-poly-propylenglykol und an Alkylpolypro-  
30 pylenglykole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der  
Alkylkette brauchbar, in denen die Polypropylenglykol-  
kette als hydrophober Rest fungiert. Auch nichtionische  
Tenside vom Typ der Aminoxyde oder Sulfoxide sind  
verwendbar, beispielsweise die Verbindungen N-Kokos-  
35 alkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-

...



dihydroxypropylaminoxid), N-Talgalkyl-N,N-dihydroxy-ethylaminoxid.

Die Einsatzmengen der nichtionischen Tenside betragen 0  
5 bis 5 Gewichtsprozent. Vorzugsweise wird jedoch ohne Zusatz nichtionischer Tenside gearbeitet.

Geeignete zusetzbare Amphotenside sind solche, die im Molekül sowohl saure Gruppen, wie z. B. Carboxyl-;  
10 Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphonsäure- und Phosphorsäureteilestergruppen, als auch basische Gruppen, wie z. B. primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Amphotere Verbindungen mit quartären Ammoniumgruppen gehören zum Typ  
15 der Betaine oder zwitterionischen Tenside. Hierbei handelt es sich insbesondere um Derivate aliphatischer quartärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem  $C_8$ - $C_{18}$ -Rest besteht und ein weiterer eine anionische wasserlöslich machende  
20 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, 3-(N-Hexadecyl-  
25 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. Bevorzugt eingesetzt werden  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Acylamidopropyldimethylammoniumbetaine.  
30

Die Einsatzmengen der Amphotenside betragen 0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent.

Als Gerüstsubstanzen werden in ihrer Gesamtheit alkalisch reagierende anorganische oder organische  
35

...

Verbindungen, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner eingesetzt, die bevorzugt in Form ihrer Alkali- oder Aminsalze, insbesondere der Kaliumsalze vorliegen. Zu den Gerüstsubstanzen zählen hier auch die

5 Alkalihydroxide, von denen bevorzugt das Kaliumhydroxid eingesetzt wird.

Als anorganische komplexbildende Gerüstsubstanzen eignen sich besonders die alkalisch reagierenden

10 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,

15 Borate, Silikate oder Orthophosphate der Alkalien.

Zu den organischen Komplexbildnern vom Typ der Amino-polycarbonsäuren gehören unter anderem die Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxy-

20 ethyl-ethylen-diamintriessigsäure und Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren. Als Beispiele für Di- und Polyphosphonsäuren seien genannt: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Propan-1,2,3-triphosphonsäure, Butan-1,2,3,4-tetraphosphonsäure,

25 Polyvinylphosphonsäure, Mischpolymerisate aus Vinylphosphonsäure und Acrylsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-diphosphonsäure, Ethan-1,2-dicarboxy-1,2-dihydroxydiphosphonsäure, Phosphonobernsteinsäure, 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure),

30 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 worden, wobei es sich vielfach,

35 wenn auch nicht ausschließlich um Carboxylgruppen

...

enthaltende Polymerisate handelt. Eine große Zahl dieser Polycarbonsäuren besitzen ein Komplexbildungsvermögen für Calcium. Hierzu gehören z. B. Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure, Tetrahydro-  
5 furantetracarbonsäure usw.

Zu den Terpenverbindungen zählen handelsübliche Verbindungen an Terpeneolen wie wie Pine Oil und Terpenkohlenwasserstoffe wie Limonen, vorzugsweise solche mit  
10 zitronenartiger Duftnote.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden wasserlöslichen Polyethylenglykole weisen ein Molgewicht zwischen etwa 200 000 und 4 000 000, vorzugsweise zwischen etwa  
15 500 000 und 1 000 000 auf. Sie werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß man Ethylenglykole einem Polykondensationsprozeß unterwirft. Man kann sie auch als Kondensationspolymere des Ethylenoxids mit Ethylenglykol oder Wasser auffassen. Sie besitzen die allge-  
20 meine 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 Polymeren sind auch im Handel erhältlich und werden  
25 z. B. von der Firma Union Carbide Corporation (UCC) unter dem Namen "POLYOX<sup>(R)</sup>" vertrieben.

Zur Herstellung der flüssigen Reinigungsmittel kann man an sich bekannte Lösungsvermittler einarbeiten, wie die wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, insbesondere  
30 niedermolekulare aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, weiterhin solche mit Siedepunkten oberhalb von 75 °C, wie beispielsweise die Ether aus gleich- oder verschiedenartigen mehrwertigen Alkoholen oder die Teilether aus mehrwertigen Alkoholen. Hierzu  
35 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, aber auch  
5 die sogenannten hydrotropen Stoffe vom Typ der niederen Alkylarylsulfonate, wozu beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat gehören. Sie können in Form ihrer Natrium- und/oder Kalium- und/oder Alkylaminosalze vorliegen.

10

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

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

Außerdem können die Reinigungsmittel Zusätze an Farb- und Duftstoffen, Konservierungsmitteln und gewünschtenfalls auch antimikrobiell wirksamen Mittel beliebiger Art enthalten.  
25

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

...

Zur pH-Wertregulierung 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 anhydrischen Säuren des Phosphors bzw. deren Salze oder deren sauer reagierende feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäuren oder der anhydrischen 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.

Da insbesondere Alkalicitrate und -phosphate bereits als Gerüstsubstanzen zugesetzt werden, erübrigt sich häufig eine ergänzende pH-Wertregulierung.

B e i s p i e l eTellertest:

- Zum Nachweis des Reinigungseffektes der erfindungsgemäß
- 5 eingesetzten Mittel beim manuellen Geschirrspülen wurde der sogenannte Tellertest durchgeführt. Die Methodik ist in der Zeitschrift "Fette, Seifen, Anstrichmittel", 74, (1972), Seiten 163 bis 165 beschrieben.
- 10 Es wurden Teller von 14 cm Durchmesser alternativ mit je 2 g Rindertalg (Schmelzpunkt 40 bis 42 °C, Säurezahl 9 bis 10) bzw. mit einer Mischanschmutzung aus Eiweiß, Fett und Kohlenhydraten angeschmutzt, 15 Stunden lang bei + 0 bis + 5 °C gelagert und bei 45 °C mit Leitungswasser der Härte 16 °d gespült. Die Prüfprodukte wurden
- 15 mit einer Dosierung von 0,5 g/l Wasser eingesetzt. Als Maß für die Reinigungswirkung dient die Anzahl an Tellern, die mit 5 Liter Spülflotte sauber gespült werden = Tellerzahl.

20

Emulgiervermögen:

- Außerdem wurde das Fett-Emulgiervermögen wie folgt geprüft:
- 25 Ermittelt wurde die Emulsionsstabilität von Olivenöl in den Reinigungsmittel-Lösungen. Hierzu wurden 50 g Prüflösung (10 g Spülmittel/40 g Wasser) mit Stadtwasser von 16 °C in einem 400 ml-Becherglas hergestellt, bei Raumtemperatur (20 bis 30 °C) mit 50 g Olivenöl
- 30 (Olio Dante) überschichtet und mit einem Propeller-rührer (Flügelänge 50 mm aus V2A-Stahl) mit einer Drehzahl von 1200 U/min genau 2 Minuten lang gerührt. Der Rührflügel befand sich dabei etwa an der Grenze der beiden Phasen. Anschließend wurde die Emulsion in einem
- 35 250 ml-Meßzylinder mit ebenem Boden (2 ml-Graduierung,

...

Industrienorm) gegossen und die sich abscheidende wäßrige Phase nach 1 Stunde und nach 4 Stunden ermittelt. Je weniger Wasser in der Zeiteinheit abgeschieden wurde, desto stabiler war die Emulsion und somit das Öl-/Fetttragevermögen der Reinigungsmittellösung.

#### Reinigungsvermögen:

- Zum Nachweis des Allzweckreinigungsvermögens der beanspruchten Kombination der Verbindungen wurden folgende Versuche durchgeführt:
- Auf einer künstlich angeschnutzten Kunststoffoberfläche wurde die auf Reinigungswirkung zu prüfende Tensidkombination gegeben. Als künstliche Anschmutzung wurden Gemische aus Ruß, Maschinenöl, Triglycerid gesättigter Fettsäuren und niedersiedendem aliphatischen Kohlenwasserstoff (siehe unten) verwendet. Die Testfläche von 26 x 28 cm wurde mit Hilfe eines Flächenstreichers gleichmäßig mit 2 g der künstlichen Anschmutzung beschichtet.
- Ein Kunststoffschwamm wurde jeweils mit 12 ml der zu prüfenden Reinigungsmittellösung getränkt und maschinell auf der Testfläche bewegt. Nach 6 Wischbewegungen wurde die gereinigte Testfläche unter fließendes Wasser gehalten und der lose sitzende Schmutz entfernt. Die Reinigungswirkung, d. h. der Weißgrad der 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 angeschnutzte Fläche mit 0 angezeigt wurde, sind die abgelesenen Werte bei den gereinigten Kunststoff-Flächen mit dem Prozentgehalt Reinigungsvermögen (% RV) gleichzusetzen. Die angegebenen %-RV-Werte sind gemittelte Werte aus 4fach-Bestimmungen.

...

Anschmutzungen

|                  | I * | II *      | III * |
|------------------|-----|-----------|-------|
| 5                |     |           |       |
| Spezialschwarz 4 | 7   | 7         | 7     |
| Myritol 318      | 57  | -         | 17    |
| Benzin 80/110    | 36  | 47        | 36    |
| Coray 34         | -   | -         | 40    |
| 10 Al-dipalmitat | -   | +         | -     |
| Vaseline         | -   | 10        | -     |
| Lanolin          | -   | 5         | -     |
| Talgfettsäure    | -   | größer 20 | -     |
|                  |     | als       |       |

15

\* = Angaben in Gew.-%

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ist in Tabelle 1 angegeben (Rezepturen 8 bis 14). Daneben finden sich Vergleichsversuche mit handelsüblichen manuell anwendbaren Geschirreinigungsmitteln (Rezepturen 1 bis 5) und handelsüblichen Allzweckreinigungsmitteln (Rezepturen 6 bis 7). Die Rezepturen wurden, falls erforderlich, mit Zitronensäure oder Natronlauge auf die angegebenen pH-Werte eingestellt. Die Rezepturen 8a, 8b und 14 a und b zeigen in ihren Ergebnissen, daß es auf die Kombination von Gerüstsubstanzen, Terpenverbindungen und Polyethylenglykolen ankommt und bei Weglassen eines dieser Bestandteile der gewünschte Erfolg nicht erzielt wird. Am Rezepturbeispiel 14 b wird deutlich, daß das Fett-Emulgiervermögen von Geschirreinigungsmitteln bereits durch den Polymerzusatz allein deutlich gesteigert wird. Diese Ergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen. Aus ihr geht auch hervor, daß das Reinigungsvermögen der

...



0197480

Patentanmeldung

D 7261 EP

- 16 -

Henkel KGaA  
ZR-FE/Patente

erfindungsgemäßen Mittel bereits bei neutralem pH-Wert  
dem der alkalisch eingestellten handelsüblichen All-  
zweckreinigungsmittel entspricht, was für die Anwender  
noch den Vorteil der verbesserten Hautverträglichkeit  
5 mit sich bringt.

10

15

20

25

30

35

...

Tabelle 1

Rezepturbeispiele  
(Angaben in Gew.-%)

|   | 1  | 2  | 3   | 4  | 5   | 6   | 7    | 8    | 8a  | 8b  |
|---|--|----|-----|----|-----|-----|------|------|-----|-----|
| C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Al-<br>kybenzol-<br>sulfonat,<br>Na-Salz                        | 10   | 13 | 5   | 13 | 10  | -   | 8    | 10   | 10  | 10  |
| C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> -Al-<br>kansulfonat,<br>Na-Salz                                  | -  | -  | 5   | -  | -   | 3   | -    | -    | -   | -   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -<br>Fettsäure-<br>sulfat,<br>Na-Salz                            | -  | -  | -   | 1  | -   | -   | -    | -    | -   | -   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -<br>Fettsäure-<br>(E0) <sub>2</sub> -sulfat,<br>Na-Salz         | 6  | 3  | 5   | 2  | 4   | -   | -    | 6    | 6   | 6   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -<br>Fettsäure-<br>(E0) <sub>10</sub> -Addukt                    | -  | -  | -   | -  | 2   | 1   | 2    | -    | -   | -   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Al-<br>kylamidopro-<br>pyldimethyl-<br>carboxy-<br>methylbetain | -  | -  | 1   | -  | -   | -   | -    | -    | -   | -   |
| Soda,<br>wasserfrei   | -  | -  | -   | -  | -   | 3,5 | -    | -    | -   | -   |
| Tri-Na-ci-<br>trat,<br>wasserfrei   | -  | -  | -   | -  | -   | 3,0 | -    | -    | -   | -   |
| Penta-Na-<br>triphosphat  | -  | -  | -   | -  | -   | -   | 4    | 0,5  | 0,5 | 0,5 |
| Phosphono-<br>butantri-<br>carbon-<br>säure, Na-<br>Salz  | -  | -  | -   | -  | -   | -   | -    | -    | -   | -   |
| Poly-<br>ethylengly-<br>koether,<br>Molgewicht<br>6 x 10 <sup>5</sup> +)                          | -  | -  | -   | -  | -   | -   | 0,1  | 0,05 | -   | -   |
| Limonen   | -  | -  | -   | -  | -   | 1,5 | 0,9  | 1    | -   | 1   |
| Pine Oil  | -  | -  | -   | -  | -   | -   | 0,1  | -    | -   | -   |
| Benzylal-<br>kohol  | -  | -  | -   | -  | -   | 1   | -    | -    | -   | -   |
| Rest auf<br>100 Gew.-%  | Wasser, Duftstoffe, Farbstoffe, Konser-<br>vierungsmittel, Salze, Hydrotrope |    |     |    |     |     |      |      |     |     |
| pH-Wert   | 7,5  | 7  | 7,5 | 7  | 7,5 | 10  | 10,2 | 7,5  | 7,5 | 7,5 |

E0 = Ethylenoxid  
+) = Polyox WR 205 (R)

...

Tabelle 1 Fortsetzung

Rezepturbeispiele  
(Angaben in Gew.-%)

|   | 9  | 10  | 11   | 12   | 13   | 14   | 14a | 14b  |
|---|--|-----|------|------|------|------|-----|------|
| C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Al-<br>kylbenzol-<br>sulfonat,<br>Na-Salz                       | 10   | 10  | 13   | 13   | 5    | 13   | 13  | 10   |
| C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub> -Al-<br>kansulfonat,<br>Na-Salz                                  | -  | -   | -    | -    | 5    | -    | -   | -    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -<br>Fettsäure-<br>sulfat,<br>Na-Salz                            | -  | -   | -    | 1    | -    | -    | -   | -    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>14</sub> -<br>Fettsäure-<br>(E0) <sub>2</sub> -sulfat,<br>Na-Salz         | 6  | 6   | 3    | 2    | 5    | 3    | 3   | 6    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -<br>Fettsäure-<br>(E0) <sub>10</sub> -Addukt                    | -  | -   | -    | -    | -    | -    | -   | -    |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Al-<br>kylamidopro-<br>pyldimethyl-<br>carboxy-<br>methylbetain | -  | -   | -    | -    | 1    | -    | -   | -    |
| Soda,<br>wasserfrei   | -  | -   | -    | -    | -    | -    | -   | -    |
| Tri-Na-ci-<br>trat,<br>wasserfrei   | 1,0  | -   | 0,8  | 1,0  | -    | -    | -   | -    |
| Penta-Na-<br>triphosphat  | -  | -   | -    | -    | 1    | 1    | 1   | -    |
| Phosphono-<br>butantri-<br>carbon-<br>säure, Na-<br>Salz  | -  | 0,3 | -    | -    | -    | -    | -   | -    |
| Poly-<br>ethylengly-<br>kolether,<br>Molgewicht<br>6 x 10 <sup>5</sup> +)                         | 0,05   | 0,1 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | 0,05 | -   | 0,05 |
| Limonen   | 1  | 0,7 | 1    | 0,5  | 1    | 1    | -   | -    |
| Pine Oil  | -  | 0,3 | -    | -    | -    | -    | -   | -    |
| Benzylal-<br>kohol  | -  | -   | -    | 0,5  | -    | -    | -   | -    |
| Rest auf<br>100 Gew.-%  | Wasser, Duftstoffe, Farbstoffe, Konser-<br>vierungsmittel, Salze, Hydrotrope |     |      |      |      |      |     |      |
| pH-Wert   | 7,5  | 7,5 | 7    | 7    | 7,5  | 7    | 7   | 7    |

EO = Ethylenoxid  
+) = Polyox WR 205 (R)

...

Tabelle 2

| Testverfahren  |                          | Kriterium                   | Ergebnisse mit Rezepturen, gemäß Tabelle 1 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|--|--------------------------|-----------------------------|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|
|  |                          |                             | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 8a | 8b | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 14a | 14b |
| Tellertest(Tellerzahl)   | a) Rindertalg            | Spülvormögen                | 14/  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 15   | 15 | 15 | 15 | 16 | 2  | 5  | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15  | 15  |
|  |                          |                             | 16   | 16 | 22 | 16 | 17 | -  | -  | 16 | 16 | 17 | 16 | 16 | 16 | 16 | 21 | 16 | 16  | 16  |
| b) Mischanschmutzung   |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 8  | 10 | 9  | 12 | 7  | 20 | 2  | 10 | 9  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 0  | 11 | 0   | 0   |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| Emulgier-<br>vermögen nach pariertes<br>1 Stunde<br>nach 4 Stunden | Emulsions-<br>stabilität |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 26   | 28 | 27 | 30 | 24 | 36 | 8  | 28 | 27 | 6  | 5  | 6  | 4  | 4  | 5  | 30 | 4   | 6   |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| Gardner-Test   | RV I*<br>konz. Anwendung | Rein-<br>gungsver-<br>mögen |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 78   | 79 | 75 | 77 | 79 | 80 | 87 | 80 | 82 | 83 | 84 | 85 | 84 | 84 | 83 | 82 | 77  | 74  |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| RV I*<br>1:1 Verdünnung mit H <sub>2</sub> O                       |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 51   | 54 | 50 | 51 | 55 | 63 | 69 | 58 | 57 | 79 | 80 | 80 | 79 | 80 | 78 | 79 | 51  | 64  |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| RV II*<br>konz. Anwendung  |                          | RV (%)                      |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 88   | 86 | 86 | 85 | 87 | 90 | 91 | 81 | 90 | 95 | 95 | 94 | 95 | 96 | 94 | 95 | 88  | 86  |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| RV II*<br>1:1 Verdünnung mit H <sub>2</sub> O                      |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 91   | 90 | 89 | 88 | 90 | 89 | 92 | 83 | 91 | 95 | 94 | 95 | 94 | 96 | 94 | 94 | 88  | 91  |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
| RV III*<br>5 g/l   |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |
|  |                          |                             | 44   | 46 | 48 | 45 | 46 | 45 | 60 | 46 | 47 | 58 | 57 | 58 | 57 | 56 | 58 | 57 | 48  | 47  |
|  |                          |                             |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |     |     |

\* = Art der Anschmutzung, siehe Text

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum manuellen Reinigen von Gegenständen mit  
5 harten Oberflächen, insbesondere zum manuellen Spülen  
von Geschirr, unter Verwendung einer flüssigen Mi-  
schung, die synthetische anionische Tenside vom Sulfat-  
und/oder Sulfonattyp, insbesondere Gemische von Sulfat-  
und Sulfonattensiden, sowie gegebenenfalls nichtioni-  
10 sche Tenside oder Amphotenside in wäßriger Lösung  
enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man der flüssigen  
Mischung eine Kombination aus  
a) hochpolymeren wasserlöslichen Polyethylenglykolen,  
b) wenigstens einem fettlösenden Lösungsmittel, insbe-  
15 sondere Terpenverbindungen,  
c) einer Gerüstsubstanz und  
d) gegebenenfalls einem pH-Wert-Regulator  
zusetzt, wobei der pH-Wert der flüssigen Mischung auf  
6,5 bis 8 eingestellt wird und wobei das Reinigen mit  
20 der konzentrierten flüssigen Mischung oder deren auf  
etwa 0,5 g/l bis 5 g/l verdünnten wäßrigen Lösung  
durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
25 daß man der flüssigen Mischung eine Kombination aus a)  
0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Gew.-% eines  
hochpolymeren wasserlöslichen Polyethylenglykols der  
Formel  $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$  mit  $n = 4\ 800$  bis  $64\ 600$ , b)  
0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% einer oder  
30 mehrerer Terpenverbindungen, c) 0,1 bis 1,5, vorzugs-  
weise 0,5 bis 1,0 Gew.-% einer Gerüstsubstanz, und d) 0  
bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% an Mitteln zur  
pH-Einstellung von 6,5 bis 8 zusetzt.

35

...

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Mischung kein nichtionisches Tensid enthält.
- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Mischung zusätzlich 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Amphotenside enthält.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Mischung zusätzlich übliche Hilfsstoffe, insbesondere Duft- und Farbstoffe, Lösungsvermittler, Hydrotrope, Elektrolyte und Konservierungsmittel enthält.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verwendete Mischung als Terpenverbindungen Pine Oil oder Limonen enthält.
- 20 7. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% eines Gemisches aus mindestens zwei verschiedenen anionischen Tensiden, 0,01 bis 0,5 vorzugsweise 0,03 bis 0,1 Gew.-% eines wasserlöslichen Polyethylenglykols der Formel
- 25  $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$  mit  $n = 4\ 800$  bis  $64\ 600$ , 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% einer oder mehrerer Terpenverbindungen, 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,5 bis 1,0 Gew.-% einer Gerüstsubstanz, und 0 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% an Mitteln zur pH-Werteinstellung von
- 30 6,5 bis 8 enthält.
8. Verfahren zur Herstellung der nach Ansprüche 1 bis 6 verwendeten Mittel durch Vorlegen der berechneten Wassermenge, Einlaufenlassen des Tensidgemisches oder
- 35 der einzelnen Tenside in getrennter Form ohne Rühren

bei Raumtemperatur, anschließendes sanftes Rühren ohne  
Schaumbildung bis zum Verschwinden der gebildeten  
Schlieren, Aufstreuen der Gerüstsubstanzen auf die  
Flüssigkeitsoberfläche und ebenfalls sanftes Verrühren,  
5 Einrühren einer 2 bis 5 gewichtsprozentigen wäßrigen  
Lösung des Polyethylenglykols, Einrühren der Terpen-  
verbindung sowie gegebenenfalls Aufstreuen und Ein-  
rühren sonstiger üblicher Hilfsstoffe und pH-Wertein-  
stellung auf 6,5 bis 8 durch Säure- oder Alkalizusatz.  
10

15

20

25

30

35