

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 199 195
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 86104894.0

(51)

Int. Cl.4: **C11D 3/14**, C11D 1/37,
C11D 1/94

(22)

Anmeldetag: 10.04.86

(30)

Priorität: 18.04.85 DE 3514019
22.01.86 DE 3601798

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.10.86 Patentblatt 86/44

(64)

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)
Erfinder: **Guirr, Ortburg**
Eichhornstrasse 68
D-4150 Krefeld(DE)
Erfinder: **Schulz, Paul, Dr.**
Auf dem Scheidt 35
D-5600 Wuppertal(DE)
Erfinder: **Förg, Franz, Dr.**
Rotdornweg 10
D-4018 Langenfeld(DE)

(54)

Mehrzweckreinigungsmittel für harte Oberflächen.

(57)

Die Mittel sind gerüstsubstanzfrei, flüssig und suspensionsstabil; sie enthalten Abrasivstoffe, eine Tensidbasis aus Gemischen von Aniontensiden oder Aniontensiden und Amphotensiden sowie Wasser, und weisen einen pH-Wert von 5,5 bis 9,5 auf. Diese Mittel können zum Reinigen von harten Oberflächen aller Art, insbesondere als Geschirreinigungs-, Allzweckreinigungs-, Scheuer-und/oder Poliermittel verwendet werden.

EP 0 199 195 A2

"Mehrzweckreinigungsmittel für harte Oberflächen"

Die Erfindung betrifft wäßrige, flüssige, gerüstsubstanzfreie, suspensionsstabile Mehrzweckreinigungsmittel für harte Oberflächen, die als Scheuer- oder Poliermittel wirken, wenn sie unverdünnt auf harte Oberflächen aufgetragen werden, sich jedoch je nach dem Verdünnungsgrad mit Leitungswasser wie typische wasserlösliche, manuell anwendbare Geschirrspülmittel oder wie nichtscheuernde Allzweckreinigungsmittel für harte Oberflächen verhalten.

Flüssige, manuell und meist bei leicht erhöhten Temperaturen anwendbare Geschirreinigungsmittel enthalten als Wirkstoffe im wesentlichen Gemische synthetischer anionischer Tenside in Mengen von etwa 4 bis 60 Gew.-% sowie gegebenenfalls geringe Mengen an nichtionischen Tensiden, vorzugsweise Alkanolamide, oder Amphotenside, sowie Lösungsmittel, Lösungsvermittler, hydrotrope Substanzen, Duft- und Farbstoffe, Konservierungsmittel, 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 noch geringe Mengen an Gerüstsubstanzen oder Komplexbildnern wie Hexametaphosphat oder Ethylendiamintetraacetat enthalten. Abrasivstoffe enthalten sie jedoch nicht. Solche Mittel sind beispielsweise aus dem europäischen Patent 36 625 bekannt.

Allzweckreinigungsmittel, das heißt Mittel zum Reinigen von diversen harten Oberflächen im Haushalt und in Gewerberäumen, enthalten als Wirkstoffe bevorzugt Kombinationen von anionischen und nichtionischen Tensiden in einer Gesamtmenge von etwa 5 bis 15 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 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 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 sauren. Derartige Allzweckreinigungsmittel sind be-

siepielsweise auch aus der deutschen Patentschrift 27 09 690 bzw. aus der entsprechenden europäischen Patentschrift 9 193 bekannt. Ein Gehalt an Abrasivstoffen ist nicht vorgesehen.

Für die Reinigung von mobilen und von immobil harten Oberflächen wie Wänden, Kacheln, Kochgeräten, Spülbecken und dergleichen kann man auch milde Scheuermittel verwenden. Letztere können fest, flüssig oder pastös sein. Sie enthalten verhältnismäßig geringe Mengen an Tensiden, dafür aber relativ hohe Konzentrationen an schwach alkalischen anorganischen Gerüstsubstanzen. Die Scheuermittel enthalten selbstverständlich eine große Menge an wasserunlöslichen Abrasivstoffen, beispielsweise Feldspat, Kieselerde oder Bimsstein.

In der Regel werden also für zwar verwandte, aber doch unterschiedliche Reinigungssektoren verschieden zusammengesetzte Reinigungsmittel angeboten und verwendet. Im Haushaltsalltag werden jedoch häufiger gerade manuell anwendbare Geschirreinigungsmittel auch zum Reinigen harter Oberflächen, insbesondere im Küchenbereich verwendet, wobei der Reinigungserfolg 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 oder flüssigen Scheuermitteln zum manuellen Geschirrspülen führt naturgemäß zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Es bestand also das Bedürfnis nach einem Mehrbereichsreinigungsmittel, bei dem hohe Spülleistung und Hautfreundlichkeit mit dem hohen Emulgiervermögen der üblichen Allzweckreinigungsmittel und der Abrasivwirkung eines milden Scheuermittels vereint ist, das heißt, das bei vorzugsweise neutralem pH-Wert eine Reinigungsleistung aufweist, wie sie sonst nur bei alkalischen, gerüstsubstanzhaltigen Reinigungsmitteln auftritt.

Gerüstsubstanzfreie flüssige Reinigungsmittel, die einerseits als Scheuermittel und andererseits als Handgeschirrspülmittel, also in zweifacher Weise, verwendet werden können und 20 bis 35 Gew.-% anionische Tenside, 2 bis 15 Gew.-% schaumstabilisierende nichtionische Tenside, 1 bis 20 Gew.-% wasserunlösliche Abrasivstoffe mit einem Teilchendurchmesser von 15 bis 150 μm und einer Mohs'schen Härte von 2 bis 7 sowie 20 bis 75 Gew.-% Wasser enthalten, sind bereits aus der europäischen Patentanmeldung 21 545 bekannt. Entsprechend verwendbare abrasivstoffhaltige Reinigungsmittel, die zwei verschiedene Aniontenside

enthalten können, vorzugsweise zusammen mit nichtionischen Tensiden, daneben aber zwingend einen Anteil an Gerüstsubstanzen aufweisen, werden in der kanadischen Patentschrift 1 143 240 beschrieben. Für den Einsatz als Allzweckreinigungsmittel, der ja meist fernab einer Wasserquelle stattfindet, schäumen diese Mittel jedoch zu stark und erfordern daher zu aufwendiges Nachwischen mit feuchten Schwammtüchern, um Rückstandsbildungen durch die Abrasivstoffteilchen zu verhindern.

Aufgabe der Erfindung war es daher, eine neuartige, einzige Reinigungsmittelzusammensetzung bereitzustellen, die gezielt sowohl als Scheuermittel als auch als manuell anwendbares Geschirreinigungs- und Allzweckreinigungsmittel sowie gegebenenfalls als Poliermittel verwendet werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft gerüstsubstanzfreie, flüssige, suspensionsstabile Mehrzweckreinigungsmittel für harte Oberflächen, die Abrasivstoffe, Wasser und eine Tensidbasis aus Gemischen aus Aniontensiden oder Aniontensiden und Amphotensiden enthalten und einen pH-Wert von 5,5 bis 9,5 aufweisen, sowie ihre Verwendung als Geschirreinigungs-, Allzweckreinigungs-, Scheuer- und/oder Poliermittel.

Als Aniontenside werden vorzugsweise synthetische Tenside, und zwar, wie bei manuell anzuwendenden Geschirreinigungsmitteln üblich, mindestens zwei verschiedene gemeinsam eingesetzt, 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 - C_{15} -, vorzugsweise C_{12} - C_{15} -Alkylgruppen und vorzugsweise um Alkansulfonate, die aus C_{12} - C_{18} -, vorzugsweise C_{14} - C_{16} -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie die C_8 - C_{18} -, vorzugsweise C_{12} - C_{18} -Olefin-sulfonate, das sind Gemische aus den entsprechenden Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer und saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält. Weitere brauchbare Tenside sind die Ester von Alpha-Sulfofettsäuren, z. B. alpha-sulfonierter Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

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

len. Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, oder den C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen, und solche von sekundären Alkoholen dieser Kettenlängen. Daneben kommen die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten aliphatischen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole bzw. Alkylphenole in Betracht. Ferner geeignet sind sulfatierte Fettsäurealkanamide und sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

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

Diese Mittel können noch 0 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 5 und insbesondere 1 bis 2 Gew.-% Amphotenside enthalten.

Geeignete Amphotenside sind solche, die im Molekül sowohl saure Gruppen, wie z. B. Carboxyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbestere-, Phosphonsäure- und Phosphorsäureestergruppen, als auch basische Gruppen, wie z. B. primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Amphotere Verbindungen mit quartären Ammoniumgruppen gehören zum Typ der Betaine oder zwitterionischen Tenside. Hierbei handelt es sich insbesondere um Derivate aliphatischer quaternärer Ammoniumverbindungen, in denen einer der aliphatischen Reste aus einem C_8 - C_{18} -Rest besteht und ein weiterer eine anionische wasserlöslich machende Carboxy-, Sulfo- oder Sulfato-Gruppe enthält.

Typische Vertreter derartiger oberflächenaktiver Betaine sind beispielsweise die Verbindungen 3-(N-Hexadecyl-N,N-dimethylammonio)-propansulfonat, 3-(N-Talgalkyl-N,N-dimethylammonio)-2-hydroxypropansulfonat, 3-(N-Hexadecyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-ammonio)-2-hydroxypropylsulfat, 3-(N-Kokosalkyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonio)-propansulfonat, N-Tetradecyl-N,N-dimethylammonioacetat, N-Hexadecyl-N,N-bis(2,3-dihydroxypropyl)-ammonioacetat. Bevorzugt eingesetzt werden C_{12} - C_{18} -Acylamidopropyldimethylammoniumbetaine.

Der Gesamtensidgehalt beträgt vorzugsweise 10 bis 35, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%. Bei Einsatz von Amphotensiden liegt das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Aniontensiden zu Amphotensiden bei 20 : 1 bis 1 : 1, insbesondere bei 15 : 1 bis 1 : 1 und ganz bevorzugt bei 8 : 1 bis 1 : 1.

Als Abrasivsubstanzen lassen sich prinzipiell alle wasserunlöslichen Substanzen einsetzen, die einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 100, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 5 bis 15 μm aufweisen. Zur Variation der Abrasivwirkung werden bevorzugt besonders Kombinationen von

Abrasivkieselsäuren für die Zahnputzindustrie wie z. B. in der "Technischen Information", Degussa, zu Sident^(R) 12, Sident^(R) 12 DS und Poliertonerden, wie in dem Firmenprospekt "Aluminiumoxid/Poliertonerde", Giulini-Chemie beschrieben, eingesetzt. Geeignete Poliertonerden sind z. B. im Firmenprospekt der Giulini-Chemie unter der Typenbezeichnung P 205, CTS FG, P 10 feinst, PS feinst, P999 feinst und P200 feinst, beschrieben. Mit den feinstteiligen Abrasivstoffen, die nicht mehr scheuern und daher auch als "Putzkörper" bezeichnet werden, können besonders schonend wirkende Scheuermittel hergestellt werden, die in unverdünntem Zustand auch vorteilhaft zum Polieren empfindlicher Metalloberflächen verwendet werden können. Die Abrasivsubstanzen werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 20, insbesondere 10 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Zur Aufrechterhaltung einer guten Suspensionsstabilität der erfindungsgemäßen Mittel ist es erforderlich, diese auf Viskositätswerte von 2 000 bis 12 000, vorzugsweise 4 000 bis 6 000 mPas sec. ($D = 5 \text{ s}^{-1}$) einzustellen. Als Viskositätsregulatoren sind geeignet: wasserlösliche Neutralsalze, wie z. B. NH_4Cl oder NaCl , Verdickungskieselsäuren, z. B. Sipernat 22S^(R) der firma Degussa, Polyethylenglykole mit MG 200 bis 4×10^6 , organische Polymere wie Polyacrylate, Xanthangummi, Cellulose- und Stärkederivate, sowie anorganische Schichtsilikate, z. B. Bentonit. Ebenso kann man dazu an sich bekannte Lösungsmittel und Lösungsvermittler einarbeiten, wie die wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, insbesondere niedermolekulare aliphatische Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol und Glycerin, weiterhin als Lösungsvermittler 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 Triethylenglykolpolyglycerine sowie die Teilether aus Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol oder Glycerin mit aliphatischen, 1 bis 4 Kohlenstoffatome im Molekül enthaltenden einwertigen Alkoholen. Als wasserlösliche oder mit Wasser emulgierbare organische Lösungsvermittler kommen auch Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon sowie aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und chlorierte Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Aber auch die sogenannten hydrotropen Stoffe vom Typ der niedermolekularen Alkylarylsulfonate, wozu beispielsweise Toluol-, Xylol- oder Cumolsulfonat gehören, sind als Viskositätsregulatoren und

damit als Lösungsvermittler geeignet. Sie können in Form ihrer Natrium- und/oder Kalium- und/oder Alkylaminosalze vorliegen. Die Viskosität der erfindungsgemäß hergestellten Mittel wird im Labormaßstab eingestellt und die entsprechenden Bestandteile und ihre Mengen dann auf das eigentliche Herstellungsverfahren übertragen. Die Mengen der Viskositätsregulatoren liegen etwa zwischen 0 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Besonders vorteilhaft ist der Zusatz von sogenannten Fettlösern, nämlich von handelsüblichen Terpenverbindungen mit vorzugsweise zitrusfruchtartiger Duftnote wie z. B. Limonen als Terpenkohlenwasserstoff oder Pine Oil als Terpenalkohol und/oder von Glykolethern mit hohem Molekulargewicht von größer 200 000 bis 4×10^6 , die nicht nur auch viskositätsregulierend auf die flüssigen, abrasivstoffhaltigen Reinigungsmittel selbst wirken, sondern bei ihrer Anwendung besonders die Fettemulgierung und die Schmutzablösung unterstützen. Hierdurch wird also in Kombination mit den anderen Rezepturbestandteilen bei konzentrierter Anwendung der Mittel eine verbesserte Entfernung von hartnäckigen hydrophoben Anschmutzungen erzielt. Die Fettlöser werden in Mengen von 0 bis 4, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, zugesetzt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyethylenglykole besitzen die allgemeine Formel $\text{HO}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$, wobei n zwischen 4 800 und 64 600 variieren kann. Derartige Polymere sind auch im Handel erhältlich und werden z. B. von der Firma Union Carbide Corporation (UCC) unter dem Namen "POLYOX^(R)" vertrieben.

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

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel beträgt 5,5 bis 9,5, vorzugsweise 6,0 bis 7,5. 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 anhydriischen Säuren des Phosphors bzw. deren Salze oder deren sauer reagierende feste Verbindungen mit Harnstoff oder anderen niederen Carbonsäureamiden, Teilamide der Phosphorsäuren oder der anhydriischen 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.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel erfolgte zunächst durch Vormischung der festen und flüssigen Rezepturbestandteile und Homogenisierung mit einem hochtourigen Dispergiergerät. Das Hauptproblem dabei war die Entfernung der im Mittel enthaltenen erheblichen Luftmengen, die zum Teil mit den pulverförmigen Komponenten eingetragen wurden, zum Teil in der Vormischanlage in das Produkt gelangten. Über eine adäquate Auslegung der Vormischanlage ließ sich der "eingerührte" Luftanteil zwar minimieren, der Gesamtluftgehalt lag aber auch dann noch bei ca. 20 % (Vol.). Produkte mit hohen Luftanteilen unterlagen in der Praxis erheblichen Dichteschwankungen und waren nicht ausnahmslos lagerfähig. Es wurde daher in Analogie zu den in "Seifen, Öle, Fette, Wachse" 101, (1975), Seiten 125 bis 128 und in der deutschen Offenlegungsschrift 26 19 810 beschriebenen Verfahren wie folgt vorgegangen:

Zuerst wurden die Tenside und das Wasser in einem Rührkessel aus abriebfestem Material, vorzugsweise Edelstahl, versehen mit einem Rührorgan mit einem Anker, an dem Wandabstreifer aus abriebfestem gleitfähigen Material, vorzugsweise Polytetrafluoräthylen befestigt sind, und einem auf einer 2. Achse befestigten Rührflügel, der gegenüber dem Anker um 90 °C versetzt ist, das mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 0,5 bis 4, vorzugsweise von 1 bis 1,5 m/sek. bewegt wurde, gegeben und anschließend der Lösung unter Rühren alle weiteren Bestandteile wie Abrasivstoffe, Stabilisierungsmittel, Farbstoffe, Viskositätsregulatoren, Suspensionsstabilisatoren, Lösungsmittel, Lösungsvermittler und Hydrotrope hinzugefügt. Hierbei wurden Pulvernester, Feststoffklumpen und Wandbeläge homogenisiert, ohne daß der rohstoffbedingte Luftgehalt im Vorgemisch zusätzlich durch Lufteinzug erhöht wurde. Anschließend wurde die Mischung über ein Durchlaufdispergiergerät, vorzugsweise eine Rotor-Stator-Maschine, gepumpt, deren Scherspalt und /oder Drehzahleinstellung auf den mittleren Abrasivstoffteilchendurchmesser abgestimmt wurde, damit bei der Dispergierung möglichst wenig Abbau des Abrasivstoffes erfolgte. Nach dieser Dispergierung wurde eine Entlüftung des erhaltenen Mittels vorgenommen. Hierzu wurde eine dynamische Durchlauf-Vakuumentgasungsanlage mit zentrifugaler Produktverteilung über rotierende Scheiben und

Lochbleche verwendet. Der Druck wurde auf 20 bis 100 mm Hg-Säule eingestellt. Diese Entlüftung kann auch vor der Dispergierung durchgeführt werden. Leichter flüchtige Duftstoffe wurden nach der Entlüftung zugegeben. Die Durchsatzgeschwindigkeit, die Dispergierintensität und das Entgasungsvakuum wurden so aufeinander abgestimmt, daß die Produkte schließlich eine Temperatur von ca. 25 °C aufwiesen und direkt abgefüllt werden konnten.

Die Herstellung kann wahlweise diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

Beispiele

Tellertest

Zum Nachweis des Reinigungseffektes der erfindungsgemäß 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. 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 mit einer Dosierung von 0,5 g/l Wasser eingesetzt. Als Maß für die Reinigungswirkung diente die Anzahl an Tellern, die mit 5 Liter Spülflotte sauber gespült wurden = Tellerzahl.

Schäumvermögen:

100 ml Reinigungsmittellösung in Anwendungskonzentrationen (0,4 bis 1,0 g/l; Leitungswasser von 16 °d, 45 °C) wurden in einem 250 ml Mischzylinder in einem Schüttelgerät der Firma K. Hofmann, Berlin geschüttelt; 20 Umdrehungen des Zylinders mit 55 Umdrehungen pro Minute. Das Schaumvolumen wurde mit und ohne Belastung - (Olivenzusatz) durch Ablesen der Schaumhöhe an der Mensur des Mischzylinders abgelesen.

Scheuerleistung:

Die Abrasivwirkung der Mittel wurde an einer Kohlenhydrat-/Eiweiß-/Fett-Kombinationsanschmutzung ermittelt. Hierzu werden 60 g "Milumil Babynahrung" mit 80 g Wasser von 75 °C gemischt und im Wasserstrahlvakuum entlüftet. Die anfallende Mischung wurde in einer Schichtdicke von

250 μm auf VA-Stahlblech in einer Fläche von 130 cm^2 aufgetragen. Anschließend wurde 1 Stunde lang bei 45 °C vorgetrocknet und 2 Stunden lang bei 200 °C eingebrannt. Nach Abkühlen und Auswiegen wurden die angeschmutzten Bleche mit 5 ml des Mittels unter Verwendung eines weichen Nadelfilz pads (Typ NV RC 800, Fa. DLW, Durchmesser 48 mm) 5 mal bei konstantem Druck geschauert. Hierbei war die Edelstahlplatte auf einem Tisch fixiert, der mittels einer Hydraulik gegen den mit 75 Umdrehungen pro Minute rotierenden und gleichzeitig hin- und herbewegten Pad (Scheuerstrecke = 200 mm) gedrückt wurde. Andruck und Anzahl der Scheuerbewegung waren so ausgelegt, daß ein Standardprodukt gemäß der EP 21 545, bestehend aus 24 Gew.-% $\text{C}_{12}\text{-C}_{13}$ -Fettalkohol-(ethoxy)₃-sulfat, 3,5 Gew.-% $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$ -Alkyl-dimethylaminoxid, 6,5 Gew.-% Cristobalit (mittlerer Teilchendurchmesser 40 bis 50 μm), 0,5 Gew.-% Al_2O_3 , 4,0 Gew.-% Sulfobernsteinsäuretrinitriumsalz, 6,5 Gew.-% Ethanol, Rest Wasser, Farbstoff und Parfüm die Anschmutzung nicht vollständig entfernte. Nach Abspülen der geschauerten Platten mit Wasser wurden diese getrocknet und zurückgewogen. Der Abrieb entsprach der Abrasivwirkung und wurde absolut in mg oder relativ in Prozent, bezogen auf den festgelegten Standard, angegeben.

Oberflächenschonung:

Zur Ermittlung der Schonwirkung an empfindlichen Oberflächen wurden Plexiglasplatten nach der vorstehend beschriebenen Methodik behandelt. Die Oberflächen der behandelten Platten wurden mit

dem Lange-Reflektometer (Meßkopf 60 °C) vermessen. Die Ergebnisse der Messung wurden relativ zum Wasserwert (entsprechend 100%) angegeben.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind Zusammensetzungen handelsüblicher Reinigungsmittel (A bis E) für harte Oberflächen mit/ohne Abrasivstoffen und erfindungsgemäße Mittel aufgeführt.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der vorstehend charakterisierten Untersuchungsmethoden wiedergegeben. Als Standard wurde ein Produkt aus 18 Gew.-% C_{12-13} -Fettalkoholethersulfat, 4,0 Gew.-% C_{12-14} -alkyl-dimethylaminoxid, 2 Gew.-% Sulfobernstein säuretrinitriumsalz, 7 Gew.-% Quarzmehl (43 bis 105 μm), 2,5 Gew.-% Aerosil^(R) 200 als Suspensionsstabilisierungsmittel, Rest Wasser, Farbstoffe, Elektrolyte und Duftstoffe entsprechend der EP 21 545 verwendet.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig die Vorteile der erfindungsgemäß hergestellten Reinigungsmittel gegenüber dem Standardprodukt:

-Das Schäumvermögen wird durch die Abrasivstoffe nicht negativ beeinflusst.

-Die Scheuerleistung ist trotz der Feinheit der Abrasivstoffe überraschend hoch.

-Desweiteren überrascht, daß Limonen als Fettlösemittel in Mengen von nur 0,2 bis 0,8 Gew.-% auch die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel anhebt.

40

45

50

55

6

Tabelle 1

Zusammensetzung
der Reinigungsmittel (Gew.-%)

Rohstoffe	A	B	C	D	E	1	2
C ₁₂ -Alkylben- zolsulfonat, Na-Salz	10	5	10	-	-	10	10
C ₁₂₋₁₆ -sek. Alkylsulfonat, Na-Salz	-	5	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkoholsulfat, Na-Salz	-	-	4	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkohol(ethoxy) ₂ - sulfat, Na-Salz	10	10	6	18	18	10	10
C ₁₂₋₁₄ -Acetyl- 1,3-amidopro- pyldimethyl aminoessigsäure- betain	-	-	-	2	2	-	-
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 6 µm)	-	-	-	-	-	10	-
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 10 µm)	-	-	-	-	-	-	10
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde P 205, max. 5% größer als 44 µm)	-	-	-	-	-	-	2
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde/CTS FG; max. 2% größer als 44 µm)	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde PS, feinst, mind. 99% kleiner als 20 µm)	-	-	-	-	-	-	-
Sipernat (R) 22S	-	-	-	-	-	-	-
Aerosil (R) 200	3	3	3	3	3	-	-
Kelzan (R) M	-	-	-	-	-	-	-
Polyethylen- glykol Ø MG 600	-	-	-	-	-	0,5	0,5
Polyethylen- glykol Ø MG 2 x 10 ⁶ (= Polyox WR 205 ^(R))	-	-	-	-	-	0,05	0,05
Limonen	-	-	-	-	0,5	-	-
Rest	Wasser, Duftstoffe, Elektrolyte, Farbstoffe, Konservierungsstoffe u. a.						

Tabelle 1 Fortsetzung

Zusammensetzung
der Reinigungsmittel (Gew.-%)

Rohstoffe	3	4	5	6	7	8	9
C ₁₂ -Alkylben- zolsulfonat, Na-Salz	5	5	10	10	-	-	-
C ₁₂₋₁₆ -sek. Alkylsulfonat, Na-Salz	5	5	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkoholsulfat, Na-Salz	-	-	4	4	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkohol(ethoxy) ₂ - sulfat, Na-Salz	10	10	6	6	18	18	18
C ₁₂₋₁₄ -Acoyl- 1,3-amidopro- pyldimethyl aminoessigsäure- betain	-	-	-	-	2	2	2
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 6 µm)		13		-		12	
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 10 µm)	5	-	-	9	-	-	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde P 205, max.5% größer als 44 µm)	7	-	4	-	10	-	6
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde/CTS FG; max. 2% größer als 44 µm)	-	-	-	-	-	-	4
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde PS, feinst, mind. 99% kleiner als 20 µm)	-	-	9	-	-	-	-
Sipernat ^(R) 22S	3,5	2	-	-	3,5	2	-
Aerosil ^(R) 200	-	-	1	0,5	-	-	-
Kelzan ^(R) M	-	-	-	-	-	-	0,5
Polyethylen- glykol Ø MG 600	-	-	-	-	-	-	-
Polyethylen- glykol Ø MG 2 x 10 ⁶ (= Polyox WR 205 ^(R))	-	-	-	-	0,05	0,05	-
Limonen	-	-	-	-	-	-	0,5
Rest	Wasser, Duftstoffe, Elektrolyte, Farbstoffe, Konservierungsstoffe u.a.						

Tabelle 1 Fortsetzung

Zusammensetzung
der Reinigungsmittel (Gew.-%)

Rohstoffe	10	11	12	13	14	15	16
C ₁₂ -Alkylben- zolsulfonat, Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₆ -sek. Alkylsulfonat, Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkoholsulfat, Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkohol(ethoxy) ₂ - sulfat, Na-Salz	18	18	18	18	18	18	18
C ₁₂₋₁₄ -Acetyl- 1,3-amidopro- pyldimethyl aminoessigsäure- betain	2	2	2	2	2	2	2
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 6 µm)	-	-	10	-	10	-	-
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 10 µm)	10	10	-	10	-	10	10
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde P 205, max. 5% größer als 44 µm)	-	2	-	2	-	2	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde/CTS FG; max. 2% größer als 44 µm)	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde PS, feinst, mind. 99% kleiner als 20 µm)	-	-	-	-	-	-	-
Sipernat (R) 22S	-	-	-	-	-	-	-
Aerosil (R) 200	-	3	2	3	2	2	1
Kelzan (R) M	0,5	-	-	-	-	-	-
Polyethylen- glykol Ø MG 600	-	1	1	1	1	-	-
Polyethylen- glykol Ø MG 2 x 10 ⁶ (= Polyox WR 205 (R))	-	-	-	-	-	-	-
Limonen	0,5	-	-	0,5	0,5	-	-
Rest	Wasser, Duftstoffe, Elektrolyte, Farbstoffe, Konservierungsstoffe u.a.						

Tabelle 1 Fortsetzung

Zusammensetzung
der Reinigungsmittel (Gew.-%)

Rohstoffe	17	18	19	20	21	22	23
C ₁₂ -Alkylben- zolsulfonat, Na-Salz	-	-	-	-	-	-	10
C ₁₂₋₁₆ -sek. Alkylsulfonat, Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkoholsulfat, Na-Salz	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkohol(ethoxy) ₂ - sulfat, Na-Salz	18	18	18	18	18	18	10
C ₁₂₋₁₄ -Acetyl- 1,3-amidopro- pyldimethyl aminoessigsäure- betain	2	2	2	2	2	2	3
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 6 µm)	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 10 µm)	10	10	10	10	10	10	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde P 205, max. 5% größer als 44 µm)	2	-	2	-	2	-	8
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde/CTS FG; max. 2% größer als 44 µm)	-	-	-	-	-	-	2
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde PS, feinst, mind. 99% kleiner als 20 µm)	-	-	-	-	-	-	-
Sipernat ^(R) 22S	-	-	-	-	-	-	3
Aerosil ^(R) 200	2	1	2	1	2	1	-
Kelzan ^(R) M	-	-	-	-	-	-	-
Polyethylen- glykol Ø MG 600	-	-	-	-	-	-	0,5
Polyethylen- glykol Ø MG 2 x 10 ⁶ (= Polyox WR 205 ^(R))	-	-	-	-	-	-	-
Limonen	0,5	0,5	1	1	1,5	1,5	-
Rest	Wasser, Duftstoffe, Elektrolyte, Farbstoffe, Konservierungsstoffe u.a.						

Tabelle 1 Fortsetzung

Zusammensetzung
der Reinigungsmittel (Gew.-%)

Rohstoffe	24	25
C ₁₂₋₁₄ -Alkylben- zolsulfonat, Na-Salz	17	-
C ₁₂₋₁₆ -sek. Alkylsulfonat, Na-Salz	-	12
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkoholsulfat, Na-Salz	-	-
C ₁₂₋₁₄ -Fett- alkohol(ethoxy) ₂ - sulfat, Na-Salz	10	14
C ₁₂₋₁₄ -Acetyl- 1,3-amidopro- pyldimethyl aminoessigsäure- betain	3	4
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 6 µm)	-	13
SiO ₂ (mittlerer Teilchendurch- messer 10 µm)	10	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde P 205, max. 5% größer als 44 µm)	-	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde/CTS FG; max. 2% größer als 44 µm)	2	-
Al ₂ O ₃ (Polier- tonerde PS, feinst, mind. 99% kleiner als 20 µm)	-	-
Sipernat (R) 22S	2	-
Aerosil (R) 200	-	-
Kelzan (R) M	-	-
Polyethylen- glykol Ø MG 600	6	3
Polyethylen- glykol Ø MG 2 x 10 ⁶ (= Polyox WR 205 (R))	-	-
Limonen	-	0.5
Rest	Wasser, Duftstoffe, Elektrolyte, Farbstoffe, Konservierungsstoffe u.a.	

Tabelle 2

Untersuchungsergebnisse

Methode	A	B	C	D	E	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Viskosität (mPas)*	2800 3400	2400 3000	2700 3400	3000 3800	2800 3100	3800 4800	3800 4800	3900 4700	3900 4700	4900 5700	4100 4900	4500 5200	4500 5200	4900 5600	4900 5600	4400 5200
Tellertest (Tellerzahl)																
Rindertalg	14	13	13	15	15	14	14	13	13	13	13	15	15	14	14	14
Mischanschnitzung	17	16	17	29	28	18	18	16	16	17	17	29	29	28	28	29
Schaumvolumen (ml, nach 1 Minute, 1 g/l)																
0 ml Olivenöl	115	110	100	105	110	115	115	115	115	100	100	110	110	115	115	110
10 ml	80	75	60	65	65	80	80	80	80	65	65	80	80	85	85	80
Scheuerleistung (% vom Standard)	-	-	-	-	-	60	80	95	65	85	55	110	60	105	60	80
Oberflächenschonung (% vom Wasserwert = 100)	100	100	100	100	100	95	-	-	100	-	90	-	95	-	100	-

* = Viskositätswerte wurden mit Contraves Rheomat 115 bestimmt. Angaben bei $D = 5 \text{ s}^{-1}$
(D= Schergefälle)

Tabelle 2 Fortsetzung

Untersuchungsergebnisse

Methode	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Standard
Viskosität (mPas)*	4400 5200	4900 5700	4900 5700	4100 4500	4100 4500	4700 5400	4700 5400	3600 4000	3600 4000	2400 2800	2400 2800	5100 6000	4500 6000	2300 3000	4000 4500
Tellertest (Tellerzahl)															
Rindertalg	14	15	15	14	14	15	15	14	14	14	14	15	19	18	15
Mischanschmutzung	29	29	29	28	28	28	28	29	29	27	27	24	34	36	29
Schaumvolumen (ml, nach 1 Minute, 1 g/l)															
0 ml Olivenöl	110	110	110	115	115	110	110	115	115	110	110	115	200	180	120
10 ml	80	75	75	80	80	75	75	80	80	70	70	80	100	110	85
Scheuerleistung (% vom Standard)	55	85	60	80	55	80	60	85	55	80	60	105	85	60	100
Oberflächenschonung (% vom Wasserwert = 100)	100	-	100	-	95	-	95	-	100	-	100	-	-	100	35

* = Viskositätswerte wurden mit Contraves Rheomat 115 bestimmt. Angaben bei $D = 5 \text{ s}^{-1}$
(D = Schergefälle)

Neben den Einsatzgebieten Spülen und Reinigen von angeschmutzten harten Oberflächen sind die erfindungsgemäß hergestellten Mittel bei Einsatz feinstteiliger Abrasiv-/Polierstoffe wie Sident^(R) auch zur Pflege von angelaufenen Metalloberflächen (Bestecken, Schmuck u. a.) sowie zur Reinigung von Kunststoffoberflächen geeignet. Die Oberflächenschonung ist hierbei vergleichbar mit der, die bei bloßem Einsatz von Wasser resultiert, d. h. es treten keine für das Auge sichtbaren Kratzer auf.

Am Beispiel der Silberreinigung wurde die Leistung der erfindungsgemäßen Mittel im Vergleich zu einem handelsüblichen Silberputzmittel - (Puragan^(R), Basis Thioharnstoff) aufgezeigt.

Die Teile wurden mit weichem Lappen von Hand geputzt und anschließend mit Wasser abgespült. Nach dem Trocknen wurden sie von 5 Personen visuell beurteilt. Die Benotung ist in der nachfolgenden Tabelle 3 definiert.

Tabelle 3

Mittel	Reinigung	Schoneffekt
Puragan	1	2
Beispiel 2	1	1
Benotung	4 = kein Belagsentfernung	1 = ohne sichtbare Kratzer
	1 = sauber	4 = stark

Ansprüche

1. Gerüstsubstanzfreie, flüssige, suspensionsstabile Mehrzweckreinigungsmittel für harte Oberflächen, die Abrasivstoffe, Wasser und eine Tensidbasis aus Gemischen aus Aniontensiden oder Aniontensiden und Amphotensiden enthalten und einen pH-Wert von 5,5 bis 9,5 aufweisen.
2. Mittel nach Anspruch 1, die ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen Aniontensiden enthalten.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, die ein Gemisch aus einem oder mehreren Aniontensiden und Amphotensiden enthalten.
4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, die 10 -35,

35

vorzugsweise 15 -25 Gew.-% an Tensidgemischen enthalten.

40

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen das Gewichtsverhältnis von Aniontensiden zu Amphotensiden bei 20 : 1 bis 1 : 1, insbesondere 15 : 1 bis 1 : 1 und ganz besonders bei 8 : 1 bis 1 : 1 liegt.

45

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, die 5 -20, vorzugsweise 10 -15 Gew.-% an wasserunlöslichen Abrasivstoffen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 -100 µm aufweisen.

50

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, die einen pH-Wert von 6,0 bis 7,5 aufweisen.

55

8. Verwendung von Mitteln nach Anspruch 1 bis 7 als Geschirreinigungs-, Allzweckreinigungs-, Scheuer-und/oder Poliermittel.