

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 288 856
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **88106133.7**

(51)

Int. Cl. 4: **C11D 3/43**

(22)

Anmeldetag: **18.04.88**

(30)

Priorität: **27.04.87 DE 3713998**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.88 Patentblatt 88/44

(34)

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

(71)

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

(72)

Erfinder: **Osberghaus, Rainer, Dr.**
Südallee 47
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Rogmann, Karl-Heinz**
Ratiborer Strasse 41
D-4030 Ratingen(DE)
Erfinder: **Fröhlich, Birgit**
Alte Landstrasse 26
D-4000 Düsseldorf 31(DE)

(54)

Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

(57)

Die wäßrigen Mittel enthalten neben Tensiden als wesentliche Komponente 1 bis 15 % Propylenglykoltertiärbutylether. Sie eignen sich vor allem für die Reinigung von Glas- und Keramikflächen.

EP 0 288 856 A2

"Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

Die vorliegende Verbindung betrifft ein flüssiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Oberflächen aus Glas und Keramik.

Bei den heute üblichen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen, die entweder als Lösungen oder als Suspensionen vorliegen und in flüssiger oder pastöser Form angeboten werden. Hauptbestandteile derartiger Mittel sind oberflächenaktive Substanzen, Komplexbildner für die Härtebestandteile des Wassers, Abrasivstoffe und organische Lösungsmittel, wobei die Menge der einzelnen Bestandteile je nach Anwendungszweck in weiten Grenzen variieren kann. Reinigungsmittel, die vor allem für die Reinigung von Glas- und Keramikoberflächen bestimmt sind, werden häufig als Lösungen der Wirkstoffe in einem Gemisch aus Wasser und in Wasser löslichen organischen Lösungsmitteln, in erster Linie niedere Alkohole und Glykolether, formuliert. Beispiele derartiger Mittel finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift 22 20 540 und in den US-Patentschriften 3 463 735, 3 882 038 und 3 939 090.

Bei der Anwendung der Reinigungsmittel stellt sich neben der selbstverständlichen Forderung nach hoher Reinigungsleistung auch die Forderung nach möglichst einfacher und bequemer Anwendung der Mittel. Häufig wird dabei der Wunsch nach möglichst selbsttätiger Wirkung der Mittel geäußert, d. h., es wird von den Mitteln erwartet, daß sie bereits bei einmaligem Auftrag ohne weitere Maßnahmen die gewünschte Wirkung liefern. Dies ist vor allem bei Anwendung auf glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, nur schwer zu verwirklichen. In der Regel ist es bei den heute üblichen Mitteln notwendig, nach dem eigentlichen Reinigungsgang die Rückstände der Mittel abzuspülen oder aber sorgfältig die Oberflächen nachzupolieren und zu trocknen, um sichtbare Rückstände auf den glatten Flächen zu vermeiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Mittel bereitzustellen, das sich insbesondere für die Reinigung von Glas- und Keramikoberflächen eignet.

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssiges Reinigungsmittel für feste Oberflächen, das folgende Komponenten enthält:

- 1 bis 20 Gew.-% Tensid aus der Gruppe anionische Tenside, nichtionische Tenside, amphotere Tenside und deren Mischungen,
- 1 bis 15 Gew.-% Propylenglykoltertiärbutylether, mit der Maßgabe, daß nicht mehr als 50 % dieses Ethers durch andere Lösungsmittel aus der Gruppe Alkohole mit 2 bis 3 C-Atomen, Glykolether mit 4 bis 8 C-Atomen und deren Mischungen ersetzt sein können,
- 0 bis 10 Gew.-% Lösevermittler,
- 0 bis 1 Gew.-% Viskositätsregulatoren,
- 0 bis 5 Gew.-% Komplexbildner für Erdalkalitionen,
- 0 bis 2 Gew.-% sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe und
- ad 100 Gew.-% Wasser.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung dieser Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere aus Glas und Keramik.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Reinigungswirkung aus und besitzen daneben einen besonders ausgeprägten Klartrockeneffekt auf glänzenden Oberflächen. Dies bedeutet, daß die Flüssigkeitsreste, die nach dem Reinigungsvorgang auf den Oberflächen verbleiben, in einer Weise antrocknen, daß für das unbewaffnete Auge praktisch keine festen Rückstände erkennbar sind. Auf diese Weise bleibt der Glanz der Oberflächen erhalten, ohne daß ein Nachspülen oder Nachpolieren notwendig wäre. Es wird vermutet, daß die besonderen Eigenschaften der Mittel auf das Zusammenwirken des Propylenglykoltertiärbutylethers mit den übrigen Wirkstoffen zurückzuführen ist.

Es folgt nun eine Beschreibung der einzelnen Bestandteile der Mittel:

a) Tenside

Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside aus den Klassen der anionischen, der nichtionischen und ferner der amphoteren Tenside. Vorzugsweise werden Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden eingesetzt. Die Menge der Tenside beträgt in den Mitteln zwischen 1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%, gerechnet als Summe aller in den Mitteln enthaltenen Tenside.

Als anionische Tenside eignen sich insbesondere Alkansulfonate mit 12 bis 20 C-Atomen im Alkylteil, Monoalkylsulfate mit 12 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und Alkylethersulfate mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil.

Beispiele derartiger Tenside sind Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO, Natriumkokosalkylsulfat und Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen.

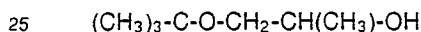
Als besonders geeignete anionische Tenside haben sich Alkansulfonate mit 12 bis 20 C-Atomen im Alkylteil und vor allem Alkylethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil erwiesen.

Als nichtionische Tenside werden in erster Linie ethoxylierte langkettige Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 5 bis 15 Ethylenoxideinheiten (EO), ethoxylierte Alkylphenole mit 8 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und 8 bis 14 Ethylenoxideinheiten, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 Ethylenoxideinheiten sowie langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen verwendet. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 10 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinmyristinsäurediethanolamid, Kokosfettsäurepolydiethanolamid und Kokosalkyldimethylaminoxid.

Als besonders geeignete nichtionische Tenside haben sich die Additionsprodukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen, Alkylphenolen sowie Fettsäureamiden erwiesen.

b) Propylenglykol-tertiär-butylether

Bei diesem für die Erfindung besonders wesentlichen Bestandteil handelt es sich um den Monotertiär-butylether des 1,2-Propylenglykols mit folgender Formel:



Dieser Ether kann für die Mittel der Erfindung in chemisch reiner Form eingesetzt werden, wird jedoch meist in technischer Qualität verwendet, die im allgemeinen Reinheiten um 95 % aufweist. Es handelt sich bei diesem Lösungsmittel um eine begrenzt mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die einen Siedepunkt von 151 °C aufweist. Im Zusammenwirken mit den übrigen Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen Mittel scheint dieser Ether für den überragenden Klartrockeneffekt der Mittel verantwortlich zu sein. Sein Gehalt in den Mitteln liegt üblicherweise zwischen 1 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 15 Gew.-%.

Der Effekt des Propylenglykol-tertiär-butylethers ist besonders groß, wenn er als einziges organisches Lösungsmittel in den Reinigungsmitteln enthalten ist. Sein Anteil an den Reinigungsmitteln sollte daher zu nicht mehr als 50 %, insbesondere nicht mehr als 30 % durch andere Lösungsmittel ersetzt sein. Dabei kommen als Lösungsmittel neben diesem Ether Alkohole mit 2 oder 3 C-Atomen und andere Glykoether mit 4 bis 8 C-Atomen in Betracht.

40 c) Lösevermittler

Je nach Art und Menge der verwendeten Inhaltsstoffe kann es, wenn die Mittel das Aussehen einer klaren Lösung haben sollen, notwendig sein, Lösevermittler einzusetzen. Als Lösevermittler eignen sich beispielsweise kurzkettige Monoalkylsulfate mit 4 bis 10 C-Atomen im Alkylteil, Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylteil und Harnstoff. Beispiele derartiger Lösevermittler sind Natrium-n-octylsulfat und Natriumtoluolsulfonat.

Bevorzugt werden die niederen Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 C-Atomen in den Alkylketten und Harnstoff. Die Menge an Lösevermittler in den Mitteln kann bis zu 10 Gew.-% betragen; als Untergrenze der Wirksamkeit werden 0,5 Gew.-% angesehen. Vorzugsweise liegt die Einsatzmenge zwischen 1 und 5 Gew.-%.

d) Viskositätsregulatoren

In vielen Fällen kann es notwendig sein, die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel auf die Anwendung möglichst optimal einzustellen. Dies kann durch geeignete Wahl der Komponenten aber auch durch

Zusatz von Viskositätsregulatoren erreicht werden. Für die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich vorzugsweise hydrophile synthetische und modifizierte natürliche Polymere.

Von diesen werden wiederum die Cellulosederivate, beispielsweise Methylhydroxypropylcellulose und Hydroxyethylcellulose besonders bevorzugt. Die Menge an Viskositätsregulatoren kann bis zu 1 Gew.-% betragen; häufig werden jedoch bereits mit 0,1 Gew.-% ausreichende Ergebnisse erzielt.

e) Komplexbildner für Erdalkalitionen

Grundsätzlich eignen sich für die Mittel der Erfindung alle bekannten wasserlöslichen Komplexbildner für Erdalkalitionen, wie kondensierte Phosphate, polymere Carbonsäuren und niedermolekulare organische Komplexbildner. Vorzugsweise werden niedermolekulare wasserlösliche Komplexbildner vom Typ der Polycarbonsäuren, der Hydroxycarbonsäuren, der Aminopolycarbonsäuren und der Polyphosphonsäuren verwendet. Diese können sowohl in Form der freien Säuren als auch in Form wasserlöslicher Salze, meist der Natriumsalze, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Gluconsäure und deren Salze. Die Menge an Komplexbildnern kann in den Mitteln bis zu 8 Gew.-% betragen; vorzugsweise werden Mengen zwischen 0,1 und 5 Gew.-% eingesetzt.

f) Hilfs- und Zusatzstoffe

Neben den bisher genannten Wirksubstanzen können die erfindungsgemäßen Mittel Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle und Konservierungsmittel. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfs- und Zusatzstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel geschieht in der Weise, daß man zunächst die Mittel mit Wasser verdünnt, wobei vorzugsweise ein Mischungsverhältnis von 1 : 200 bis 1 : 30, insbesondere 1 : 100 bis 1 : 50. (Reinigungsmittel : Wasser) eingehalten wird. Mit dieser verdünnten Lösung werden dann die zu behandelnden Oberflächen, beispielsweise mit Hilfe eines Schwammes oder eines Tuches abgewischt. Eine weitere Behandlung der Oberflächen ist nicht notwendig, da die Reinigerlösungen praktisch schleierfrei auf trocknen und selbst auf kritischen, hoch glänzenden Oberflächen keine Mattierung oder Streifen hinterlassen. In höherer Konzentration oder unverdünnt wird das Mittel in der Regel nur bei starken fleckförmigen Verschmutzungen eingesetzt. Im Anschluß daran erfolgt die oben beschriebene Flächenreinigung mit der verdünnten Reinigerlösung.

Beispiele

1. Reinigungsmittel

Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel hatte folgende Zusammensetzung:

C ₁₅ -Alkylsulfonat	5,0 Gew.-%
Kokosalkohol + 10 EO	3,0 Gew.-%
Cumolsulfonat	2,5 Gew.-%
Citronensäure	0,3 Gew.-%
Konservierungsmittel	0,013 Gew.-%
Farbstoff	0,009 Gew.-%
Propylenglykolmono-tertiärbuthylether	5,0 Gew.-%
Rest Wasser	

Es wurde durch Auflösen der Einzelkomponenten in Wasser hergestellt.

Bei Anwendung in 5 %iger Lösung wurden mit dem Mittel selbst auf schwarzen Kacheln und auf Spiegeln ohne Nachwischen und Nachrocknen saubere streifenfreie Oberflächen erhalten, die praktisch

keine sichtbaren Rückstände aufwiesen.

Wurde anstelle des Propylenglykol-tertiär-butylethers ein 1 : 1-Gemisch aus Propylenglykol-tertiär-butylether und Diethylenglykolmonobutylether eingesetzt, so wurde nur eine geringfügig schlechtere Wirksamkeit beobachtet.

5

2. Vergleichsversuche

Das Mittel aus Beispiel 1 wurde hinsichtlich Reinigungswirksamkeit und Klartrockeneffekt mit anderen Mitteln verglichen, die bei ansonsten gleicher Zusammensetzung ein anderes wasserlösliches Lösungsmittel enthielten. Das Verfahren zur Prüfung des Klartrockeneffektes bestand darin, 100 ml einer 5 %igen Lösung des Reinigungsmittels über eine schräggestellte schwarze Kachel ablaufen zu lassen und nach dem Abtrocknen der Flüssigkeit das Aussehen der Kachel zu begutachten. Dabei reichte der Bewertungsmaßstab von 0 (= völlig unveränderter Glanz) bis 10 (stark mattiert). Die Reinigungswirkung der Mittel wurde durch Abwischen einer hellgrauen Kachel, die mit einer Testanschmutzung aus 60 % Kalkseife, 20 % Mineralöl und 20 % Vaseline angeschmutzt war, geprüft. Auch bei diesem Versuch wurde nicht nachgespült oder poliert. Die Bewertung erfolgte ebenfalls mit einer Skala zwischen 0 (frei von Rückständen) bis 10 (starke Rückstände). Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse:

20

T A B E L L E

	organisches Lösungsmittel	Klartrocken- effekt (schwarze Kachel)	Reinigungs- vermögen (graue Kachel)
30	isopropanol	4	6
	Propylenglykolmono- methylether	4	5
35	Dipropylenglykol- monomethylether	4	5
	Ethylenglykolmono- butylether	2	2
40	Diethylenglykolmono- butylether	2	3
	Propylenglykolmono- tertiärbutylether	0	1
45	Propylenglykolmono- tertiärbutylether + Diethylenglykolmono- butylether (1 : 1)	1	2
50			

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß Mittel auf Basis von Propylenglykol-tertiär-butylether den übrigen Mitteln auf Basis heute üblicher Lösungsmittel deutlich überlegen sind.

55

Ähnlich gute Ergebnisse wurden mit Mitteln erzielt, die anstelle von Alkansulfonat das Natriumsalz eines Kokosalkohol + 3,7 EO-Sulfats oder anstelle des Fettalkoholethoxylats Kokosfettsäurepolydiethanolamid enthielten.

Ansprüche

1. Flüssiges Reinigungsmittel, bestehend aus:
 - 1 bis 20 Gew.-% Tensid aus der Gruppe anionische Tenside, nichtionische Tenside, amphotere Tenside und deren Mischungen,
 - 1 bis 15 Gew.-% Propylenglykolderitiärbutylether, mit der Maßgabe, daß nicht mehr als 50 % dieses Ethers durch andere Lösungsmittel aus der Gruppe Alkohole mit 2 bis 3 C-Atomen, andere Glykolether mit 4 bis 8 C-Atomen und deren Mischungen ersetzt sein können,
 - 0 bis 10 Gew.-% Lösevermittler,
 - 0 bis 1 Gew.-% Viskositätsregulatoren,
 - 0 bis 5 Gew.-% Komplexbildner für Erdalkalitionen,
 - 0 bis 2 Gew.-% sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe und
 - ad 100 Gew.-% Wasser.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, bei dem das Tensid aus der Gruppe Alkylethersulfate, Additionsprodukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen, Alkylphenolen und Fettsäureamiden und deren Mischungen ausgewählt ist.
3. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem der Lösevermittler aus der Gruppe Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylteil, Harnstoff und deren Mischungen ausgewählt ist.
4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner aus der Gruppe Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Gluconsäure, deren wasserlöslichen Salzen und Mischungen dieser Stoffe ausgewählt ist.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem nicht mehr als 30 Gew.-% des Propylenglykolderitiärbutylethers durch andere Lösungsmittel ersetzt sind.
6. Reinigungsmittel nach Anspruch 5, das Propylenglykolderitiärbutylether als einziges organisches Lösungsmittel enthält.
7. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, bestehend aus
 - 2 bis 15 Gew.-% Tensid aus der Gruppe Alkylethersulfate, Additionsprodukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen, Alkylphenolen und Fettsäureamiden und deren Mischungen,
 - 2 bis 10 Gew.-% Propylenglykolderitiärbutylether,
 - 1 bis 5 Gew.-% Lösevermittler aus der Gruppe Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylteil, Harnstoff und deren Mischungen,
 - 0,1 bis 1 Gew.-% wasserlöslichen Celluloseethern als Viskositätsregulatoren,
 - 0,1 bis 5 Gew.-% Komplexbildner aus der Gruppe Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Gluconsäure, deren wasserlöslichen Salzen und Mischungen dieser Stoffe,
 - 0,001 bis 1 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe aus der Gruppe Farbstoffe, Konservierungsmittel und Parfüm und
 - ad 100 Gew.-% Wasser.
8. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Reinigung harter Oberflächen.
9. Verwendung nach Anspruch 8 zur Reinigung von Glas- oder Keramikoberflächen.