

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 388 629 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **26.04.95**

51 Int. Cl.⁸: **C11D 3/14, C11D 1/831,
C11D 17/00**

21 Anmeldenummer: **90102719.3**

22 Anmeldetag: **12.02.90**

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

54 **Scheuernd wirkendes Reinigungsmittel.**

30 Priorität: **18.03.89 DE 3908971**

73 Patentinhaber: **Joh. A. Benckiser GmbH
Postfach 21 10 67,
Ludwig-Bertram-Strasse 8 + 10
D-67059 Ludwigshafen (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.09.90 Patentblatt 90/39

72 Erfinder: **Ussat, Wolfgang, Dr.
Untere Hart 71
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: **Wässa, Bernhard
Merowingerstrasse 2
D-6702 Otterstadt (DE)****

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
26.04.95 Patentblatt 95/17

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

56 Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 216 416
EP-A- 0 269 178
CH-A- 640 563
DE-A- 3 327 926
GB-A- 2 148 928**

74 Vertreter: **Grussdorf, Jürgen, Dr. et al
Patentanwälte Zellentin & Partner
Rubensstrasse 30
D-67061 Ludwigshafen (DE)**

EP 0 388 629 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein viskoses, flüssiges, scheuernd wirkendes Reinigungsmittel zur Reinigung säurebeständiger, harter Oberflächen im Haushalt, insbesondere Glaskeramik.

5 Reiniger für harte Oberflächen im Haushalt sind nötig, z.B. für Metalle, Glas, Keramik, Kunststoffe, Glaskeramik. Derartige Reiniger können pulverförmig, pastös oder flüssig sein.

Die flüssigen Produkte haben den Vorteil, daß sie sofort nach dem Auftragen auf die zu reinigende Fläche Reinigungsleistung entfalten, soweit sie auf das Lösen von fetthaltigem und kalkhaltigem Schmutz bezogen ist.

10 Eine Reihe von flüssigen Produkten hat den Mangel, nicht sauer eingestellt zu sein. Hartnäckige, z.B. gealterte, kalkhaltige Anschmutzungen, die sie insbesondere auf Glaskeramikkochfeldern auftreten können, sind mit derartigen Produkten nur höchst unbefriedigend zu entfernen.

Ein anderer Nachteil flüssiger Reiniger kann im Fehlen abrasiv wirkender Scheuermittel zu sehen sein, da durch Temperatureinwirkung stark gealterte und fest haftende kalkhaltige Anschmutzungen der Entfernung heftigen Widerstand entgegensetzen.

Flüssige Reiniger können zur besseren Lösung von fetthaltigem Schmutz oder zur Erzielung einer ausreichenden Stabilität mehr oder weniger große Mengen organischer Lösungsmittel enthalten.

Diese Lösungsmittel stellen eine zusätzliche Belastung des Ökosystems dar und vermindern die Wirtschaftlichkeit derartiger Reiniger.

20 Flüssige Reiniger, die Abrasiva enthalten, können im Hinblick auf die Lagerstabilität Mängel aufweisen. Zur Überwindung dieses Mangels werden verschiedentlich Verdickungsmittel, z.B. Polyacrylate vorgeschlagen.

Im Einzelnen sind nach DE-A-2843160 Produkte bekannt, die mit Amidosulfonsäure sauer eingestellt sind, negativ ist dabei die Belastung der Raumluft und die Brennbarkeit durch den Gehalt an Isopropylalkohol und weiteren organischen Lösungsmitteln.

In DE-A-3327926 wird auf den Einsatz von Säuren wie u.a. Citronensäure und Amidosulfonsäure oder Mischungen hingewiesen, um den pH-Wert auf 3-3,5 einzustellen. Organische Lösungsmittel, wie Kohlenwasserstoffe mit dem Nachteil der Belastung der Raumluft und der Entzündbarkeit müssen auch hier erfindungsgemäß eingesetzt werden.

30 Aus EP-A-0216416 ist ein System bekannt, das unter Einsatz natürlicher Mineralien, Benzylalkohol und polymerer Verdicker aufgebaut ist. Natürliche Mineralien haben sich als negativ erwiesen, da sie Scheuermittelanteile mit sehr hoher Härte - damit starken Abrieb liefernde Anteile - enthalten können. Als polares Lösungsmittel sind Anteile an Benzylalkohol notwendig. Aus der EP-A-0269178 sind ferner alkalische Reiniger bekannt, welche ein oder mehrere Tenside, organische Lösungsmittel, insbesondere ges. Terpene, und ein Abrasivum, vorzugsweise Calciumcarbonat, enthalten und frei sind von ungesättigten Terpenen. Zur Erhöhung der Stabilität wird der Mischung ein Verdicker zugesetzt.

Die bekannten Reinigungsmittel weisen insgesamt den Nachteil auf, daß sie z.B. Glaskeramikkochfelder nicht befriedigend zu reinigen in der Lage sind oder deren Oberfläche verletzen oder bei Auftrag auf heiße Kochfelder diese chemisch angreifen.

40 Die vorliegende Erfindung hat sich demgegenüber die Aufgabe gestellt, ein Reinigungsmittel der eingangs geschilderten Art zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe u.a. auch heiße Kochfelder besonders gut gereinigt werden können, ohne deren Oberfläche anzugreifen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Reinigungsmittel vorzugsweise in Form einer Paste, die bei 20 °C eine Viskosität von 7.000-9.000 mPas aufweist.

45 Das Mittel besteht aus:

- anionischem Tensid linearem Alkylbenzolsulfonat oder Alkansulfonat 1-10 Gew.%
- nicht-ionischem Tensid Fettalkoholoxäthylat 0,5-2 Gew.%
- Fettsäuren mit C-Kettenverteilung C12-C18 0,1-0,5 Gew.%
- einem Neutralisierungsgemisch aus Natronlauge und Soda
- 50 - Mono- oder Sesquiterpenen oder deren Mischungen 0-2 Gew.%
- Silikonen 0,5-2 Gew.%
- Scheuermitteln in Form von Tonerdegemischen verschiedener Teilchengrößen 20-60 Gew.%
- Säuren zur Einstellung eines pH-Wertes von 2,5-4 als Gemisch von Citronensäure und Amidosulfonsäure
- 55 - Wasser, Parfümöl, Farbstoffe ad 100 Gew.%

Die Erfindung betrifft damit ein saures, viskoses, scheuernd wirkendes Reinigungsmittel, das frei von Lösungsmitteln ist, die eine unnötige Belastung der Raumluft bewirken und Entzündungsgefahr hervorrufen.

Die Erfindung betrifft ein saures Reinigungsmittel von hoher Stabilität gegen Entmischen, wobei die zur Erzielung der Stabilität notwendige Viskosität erfindungsgemäß ohne den Einsatz von Verdickungsmitteln erzielt wird.

Die Erfindung betrifft ein besonders gut zur Reinigung von Glaskeramikoberflächen geeignetes Mittel, das wirksam ist, ohne die Oberflächen chemisch oder mechanisch anzugreifen.

Beschreibung der Bestandteile:

Anionische Tenside: vorzugsweise enthalten die Mittel als anionische Tenside lineares Alkylbenzolsulfonat, worin die Alkylkette C10-C13 ist, bzw. sekundäres Alkansulfonat mit einer C13-C18-Alkylkette, z.B. jeweils in Form der Natriumsalze.

Nicht-ionische Tenside: Kondensate von Fettalkoholen mit einer Kettenlänge von C10 mit 7 oder 11 Mol Ethylenoxid oder einer Kettenlänge von C11-C13 mit 7 oder 11 Mol Ethylenoxid.

Fettsäure: Gemisch von Fettsäuren zu erhalten aus Kokosfettsäure: C10 2%, C12 52%, C14 22%, C16 12%, C18 2%, C18 einfach ungesättigt 9%, C18 2-fach ungesättigt 1%.

Terpineole: Gemische aus Alpha-,Beta-,Gamma-Isomeren von p-Menthenolen.

Silikone: Polymethylsiloxane mit einer Viskosität von 50-150 mPas.

Poliertonerden: Die geeignetsten Poliertonerden stellen Gemische mit folgenden Daten dar:

Poliertonerde P2 > 63 µm max. 5%, Schüttgewicht 800-950 g/l

P10 > 63 µm 30-50%, Schüttgewicht 850-950 g/l

P6 > 63 µm 15-25%, Schüttgewicht 850-950 g/l

P10 feinst < 20 µm min. 95%, Schüttgew. 550-650 g/l

Säuren: Die erfindungsgemäß zur Einstellung des pH-Wertes von 3-3,5 verwendete Säuremischung aus Citronensäure und Amidosulfonsäure bewirkt bei erhöhter Temperatur im Gegensatz zu Säuren wie Alkylbenzolsulfonsäure oder Phosphorsäure überraschenderweise keinen Angriff auf Glaskeramikflächen.

Die Verwendung von Amidosulfonsäure allein zum Sauerstellen der Formulierung ergibt ein Produkt mit nicht ausreichender Kalkentfernung.

Zur Erzielung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels ist die Erstellung einer Vormischung in der Weise nötig, daß Wasser vorgelegt wird, in das Wasser nacheinander Natronlauge, Soda, Fettsäure, Farbstoff, Alkylbenzolsulfonsäure, nichtionisches Tensid und Parfüm eingetragen werden. Der pH-Wert der Vormischung soll 10,3 betragen. In die Vormischung werden unter starkem Rühren die Poliertonerden, anschließend das Silikonöl, anschließend die Säuren eingetragen. Der Eintrag der Säuren wird solange fortgesetzt bis ein pH-Wert von 3-3,5 erreicht ist. Die Citronensäure kann auch z.T. in die Vormischung zusammen mit der Alkylbenzolsulfonsäure eingetragen werden.

Der Einsatz von Alkansulfonat läuft in der Weise ab, daß eine Vormischung hergestellt wird, bei der Wasser vorgelegt wird, in das Wasser nacheinander Natronlauge, Soda, Fettsäure, Farbstoff, Natriumalkansulfonat, nicht-ionisches Tensid eingetragen wird. Der pH-Wert der Vormischung soll 10,3 betragen. In die Vormischung werden unter starkem Rühren die Poliertonerden, anschließend das Silikonöl, anschließend die Säuren eingetragen. Der Eintrag der Säuren wird solange fortgesetzt bis ein pH-Wert von 3-3,5 erreicht ist.

Die erfindungsgemäßen Produkte wurden hinsichtlich der Stabilität über einen Zeitraum von 2 Monaten geprüft. Die Prüfung auf Verkratzungen zeigte bei Einsatz des erfindungsgemäßen Gemisches von Poliertonerden keine negativen Auswirkungen. Die Reinigungsleistung gegenüber eingetrockneter Milch, eingetrockneter Lebensmitteln der in den Beispielen beschriebenen Formulierungen ist vergleichbar gut.

Die nachfolgenden Beispiele 1-3 beschreiben erfindungsgemäße Produkte, Übersicht und Erläuterung in Tabelle 1.

Die Prüfungen besagen im einzelnen:

Verkratzung 0: nach Anwendung keine Verkratzung feststellbar chemischer Angriff bei 600 Grad Celsius 0: es tritt kein chemischer Angriff ein

Reinigung Lebensmittel, Milch 0: die Lebensmittelansammlungen werden vollständig entfernt

Entfernung von Kalk 0: Kalk wird vollständig entfernt.

50

55

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Wasser vollentsalzt | 40,2 | 39,7 | 40,2 | 44,0 | 40,7 | 39,7 | 35,3 |
| Natronlauge 50%ig | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 0,9 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| Soda | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Cocofettsäure (Edenor K1218*) | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Farbstofflösung | + | + | + | + | + | + | + |
| Alkylbenzolsulfonsäure | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| Lutensol ON 110 * | 1,0 | 1,0 | - | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Lutensol ON 70 * | - | - | 1,0 | - | - | - | - |
| Terpineol | - | 0,5 | - | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Parfüm | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Poliertonerde P2 | 27,0 | 27,0 | 27,0 | 27,0 | 27,0 | - | 27,0 |
| Poliertonerde P6 | - | - | - | - | - | 45,0 | - |
| Poliertonerde P10 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | 18,0 | - | 18,0 |
| Dimethylsiloxan AK 100 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Citronensäurelösung 50%ig | 3,6 | 3,6 | 3,6 | - | 11,0 | 3,6 | - |
| Amidosulfonsäure | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | - | 2,0 | - |
| Milchsäure | - | - | - | - | - | - | 10,0 |
| Tendenz zur Absetzung | ← | ← | ← | ← | ← | ← | ← |
| Verkratzung | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Chemischer Angriff bei 600°C | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 2 |
| Reinigung Lebensmittel, Milch | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Entfernung Kalk | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |

* eingetragene Warenzeichen

Patentansprüche

- 55 1. Ein saures, viskoses, stabiles, scheuernd wirkendes Reinigungsmittel, bestehend aus:
- anionischem Tensid linearem Alkylbenzolsulfonat oder Alkansulfonat 1-10 Gew. %
 - nicht-ionischem Tensid Fettalkoholoxäthylat 0,5-2 Gew. %
 - Fettsäuren mit C-Kettenverteilung C12-C18 0,1-0,5 Gew. %

- Neutralisierungsgemisch aus Natronlauge und Soda
 - Mono- oder Sesquiterpenen oder deren Mischungen 0-2 Gew.%
 - Silikonen 0,5-2 Gew.%
 - Scheuermitteln in Form von Tonerdegemischen verschiedener Teilchengrößen 20-60 Gew.%
 - 5 - Säuren zur Einstellung eines pH-Wertes von 2,5-4 als Gemisch von Citronensäure und Amidosulfonsäure
 - Wasser, Parfümöl, Farnstoffe ad 100 Gew.%
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dessen pH-Wert zwischen 3 und 3,5 liegt.
- 10 3. Verwendung eines der Mittel nach Anspruch 1 zur Reinigung von harten Oberflächen z.B. Metallen, Glas, Kunststoffen, Keramik insbesondere Glaskeramik.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung eines sauren, viskosen, stabilen, scheuernd wirkenden Reinigungsmittels nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst eine Vormischung herstellt, wobei Wasser vorgelegt wird und in das Wasser nacheinander Natronlauge, Soda, Fettsäure, Farbstoff, Alkylbenzolsulfonsäure oder Natriumalkansulfonat, nichtionisches Tensid und Duftstoff unter Einstellung eines pH von vorzugsweise 10,3 einträgt und in die Vormischung unter starkem Rühren nacheinander Poliertonerde und Silikonöl einbringt und anschließend mit Citronensäure und Amidosulfonsäure bis
- 20 zum Erreichen eines pH von 2,5-4, vorzugsweise von 3-3,5 versetzt.
5. Verfahren zur Herstellung eines sauren, viskosen stabilen scheuernd wirkenden Reinigungsmittels nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Citronensäure in die Vormischung zusammen mit der Alkylbenzolsulfonsäure einträgt.
- 25

Claims

1. An acidic, viscous, stable cleaning agent with scouring action consisting of:
- anionic tenside linear alkylbenzenesulphonate or alkanesulphonate 1 - 10 wt.%
 - 30 - non-ionic tenside fatty alcohol oxyethylate 0.5 - 2 wt.%
 - fatty acids with C-chain distribution of C₁₂-C₁₈ 0.1 - 0.5 wt.%
- neutralisation mixture of caustic soda solution and soda
- mono- or sesquiterpenes or their mixtures 0 - 2 wt.%
 - silicones 0.5 - 2 wt.%
 - 35 - scouring agents in the form of alumina mixtures of various particle sizes 20 - 60 wt.%
 - acids for the adjustment of a pH value of 2.5 - 4 as mixture of citric acid and amidosulphonic acid
 - water, perfume oil, colouring materials ad 100 wt.%.
2. Cleaning agent according to claim 1, the pH value of which lies between 3 and 3.5.
- 40 3. Use of an agent according to claim 1 for the cleaning of hard surfaces, e.g. metals, glass, synthetic materials, ceramics, especially glass ceramics.
- 45 4. Process for the production of an acidic, viscous, stable cleaning agent with a scouring action according to claim 1, characterised in that one first produces a premixture, whereby water is taken and into the water are successively introduced caustic soda solution, soda, fatty acid, colouring material, alkylbenzenesulphonic acid or sodium alkanesulphonate, non-ionic tenside and perfume with adjustment of a pH value of preferably 10.3 and polishing alumina and silicone oil are successively introduced into the premixture with vigorous stirring and subsequently mixed with citric acid and amidosulphonic acid until
- 50 the achievement of a pH of 2.5 - 4, preferably of 3 - 3.5.
- 55 5. Process according to claim 4 for the production of an acidic, viscous, stable cleaning agent with a scouring action, characterised in that one introduces the citric acid into the premixture, together with the alkylbenzenesulphonic acid.

Revendications

1. Détergent acide, visqueux, stable, à action abrasive, constitué par :

EP 0 388 629 B1

- un agent tensioactif anionique, un alkylbenzènesulfonate ou un alcanesulfonate linéaire à raison de 1-10% en poids,
 - un agent tensioactif non ionique, un oxéthylate d'alcool gras à raison de 0,5-2% en poids,
 - des acides gras à répartition de chaînes carbonées en C₁₂-C₁₈, à raison de 0,1-0,5% en poids,
 - 5 - un mélange de neutralisation constitué par de la lessive de soude et du carbonate de sodium,
 - des mono- ou sesqui-terpènes ou leurs mélanges à raison de 0-2% en poids,
 - des silicones à raison de 0,5-2% en poids,
 - des abrasifs sous forme de mélanges d'alumines de différentes granulométries à raison de 20-60% en poids,
 - 10 - des acides pour régler une valeur de pH de 2,5-4 sous forme de mélange d'acide citrique et d'acide amidosulfonique,
 - de l'eau, de l'essence de parfum, des colorants pour compléter à 100% en poids.
2. Détergent selon la revendication 1, dont la valeur de pH se situe entre 3 et 3,5.
- 15 3. Utilisation d'un des agents selon la revendication 1, pour le nettoyage de surfaces dures, par exemple des métaux, du verre, des substances synthétiques, de la céramique, en particulier de la vitrocéramique.
- 20 4. Procédé pour la préparation d'un détergent acide, visqueux, stable, à action abrasive, selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on prépare d'abord un prémélange dans lequel on dépose au préalable de l'eau et on incorpore dans l'eau successivement de la lessive de soude, du carbonate de sodium, un acide gras, du colorant, de l'acide alkylbenzènesulfonique ou de l'alcanesulfonate de sodium, un agent
- 25 tensioactif non ionique et une substance odoriférante, tout en réglant à une valeur de pH de préférence de 10,3, et on introduit dans le prémélange, tout en agitant vigoureusement, successivement de l'alumine à polir et de l'huile de silicone et on ajoute ensuite de l'acide citrique et de l'acide amidosulfonique jusqu'à ce que l'on obtienne un pH de 2,5-4, de préférence de 3-3,5.
- 30 5. Procédé pour la préparation d'un détergent acide, visqueux, stable, à action abrasive, selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on incorpore l'acide citrique dans le prémélange, conjointement avec l'acide alkylbenzènesulfonique.

35

40

45

50

55