

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 875 550 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.11.1998 Patentblatt 1998/45

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 1/83**, C11D 17/00

(21) Anmeldenummer: **98107118.6**

(22) Anmeldetag: **20.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **29.04.1997 DE 19717950**

(71) Anmelder:

**Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
40589 Düsseldorf-Holthausen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Nickel, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.
40699 Erkrath (DE)**
- **Engels, Thomas, Dr. Dipl.-Chem.
50226 Frechen (DE)**
- **Zaika, Dagmar, Dr. Dipl.-Chem.
40822 Mettmann (DE)**

(54) **Tensidmischungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Mittel, die Tensidmischungen enthalten, bei denen das Produkt $D_{g2} = (\gamma_{20} - \gamma_{eq}) \cdot \gamma_{eq}$ aus der Differenz der Grenzflächenspannung nach 20 Sekunden, γ_{20} , und der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} mit der Gleichgewichts-grenzflächenspannung γ_{eq} kleiner ist als 5, bevorzugt kleiner ist als 2 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5 ist. Solche Mittel weisen eine verbesserte Reinigungsleistung an Öl- und Fettverschmutzungen auf.

EP 0 875 550 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Tensidmischungen, die durch eine gute Fett- und Öllösekinetik verbesserte Reinigungsergebnisse aufweisen und deren Verwendung als Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie Geschirr und andere verschmutzte Oberflächen.

Für die Reinigung von verschmutzten Oberflächen werden häufig oberflächenaktive Stoffe, Tenside, oder deren Mischungen eingesetzt. Dabei ist der Fachmann an möglichst guter Entfernung von Schmutz interessiert. Besonders hartnäckige Verschmutzungen, wie z.B. Öl, erweisen sich hierbei oft als großes Problem. Ein besonderes Problem ist dabei zudem die Unterscheidung hinsichtlich der Leistungsfähigkeit zwischen unterschiedlichen Tensidgemischen, bzw. die Optimierung der Leistung eines Tensids im Gemisch oder des Gemisches der Tenside selbst.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß diese Probleme gelöst werden können, wenn man Mischungen verwendet, deren Produkt $D_{g2} = (\gamma_{20} - \gamma_{eq}) \cdot \gamma_{eq}$ aus der Differenz der Grenzflächenspannung nach 20 Sekunden, γ_{20} , und der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} mit der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} kleiner ist als 5, bevorzugt kleiner ist als 2 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein wäßriges Mittel enthaltend 0,1-50 Gew.-% Tensidmischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen 0,1 und 49,9 Gew.-%, anionische und 0,1 bis 49,9 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten sind und gegebenenfalls weitere Tenside enthalten sind und das Produkt $(\gamma_{20} - \gamma_{eq}) \cdot \gamma_{eq}$ aus der Differenz der Grenzflächenspannung nach 20 Sekunden γ_{20} und der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} mit der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} kleiner ist als 5, bevorzugt kleiner ist als 2 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5.

Dabei werden die verwendeten Werte der Grenzflächenspannung mit einer Tensidkonzentration von 0,15 g/l gegen Mazolaöl, ein handelsübliches Pflanzenöl, bestimmt. Der Gleichgewichtswert wird mittels des "Spinning Drop Tensiometers" gemessen, der zeitabhängige Wert mittels der "Tropfen-Volumen-Methode".

Der Fachmann weiß in der Regel, wie er diese Methoden zu verwenden hat. Informationen erhält man aus der Firmenschrift TVT1 der Fa. Lauda (D-97912 Lauda-Königshofen), der Firmenschrift Tropfen-Volumentensiometer DVT 10 der Fa. Krüss (D-9209 Schloßberg/Rosenheim), in SÖFW-Journal 118, 7/92, Seite 435-441 und anderen.

Anionische Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Fettsäureethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, und Lingninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Man verwendet anionische Tenside bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 49,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%.

Nichtionische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether, Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester sein. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid, Propylenoxid, Blockpolymere und Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine wichtige Klasse nichtionischer Tenside die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glucotenside, wie Alkylpolyglucosid und Fettsäureglucamide. Man verwendet nichtionische Tenside bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 49,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%.

Alkylpolyglucoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglucoside können Alkylpolyglucoside sein, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohole oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole ist und der Oligomerisierungsgrad der Zucker zwischen 1 und 10 liegt.

Fettsäurepolyhydroxylamide (Glucamide) sind acylierte Reaktionsprodukte der reduktiven Aminierung eines Zuckers (Glucose) mit Ammoniak, wobei als Acylierungsmittel in der Regel langkettige Fettsäuren, langkettige Fettsäureester oder langkettige Fettsäurechloride genutzt werden. Dabei entstehen sekundäre Amide, wenn man statt mit Ammoniak mit Methylamin oder Ethylamin reduziert, wie z. B. in SÖFW-Journal, 119, (1993), 794-808 beschrieben wird. Bevorzugt benutzt man Kohlenwasserstoffkettenlängen von C_6 bis C_{12} im Fettsäurerest.

Das erfindungsgemäße Gemisch von anionischen Tensiden und nichtionischen Tensiden kann man ebenfalls mit amphoteren Tensiden und/oder zwitterionischen Tensiden, Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Verdickungsmitteln sowie Farb- und Duftstoffen einsetzen.

Zu den Amphotensiden die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine und die Aminopropionate, genauso wie die Sulfobetaine und Biotenside.

Als Lösungsvermittler, etwa für Farbstoffe und Parfümöle können beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin und andere ein- und mehrwertige Alkohole, sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3

Kohlenstoffatomen im Alkylrest dienen.

Als Lösungsmittel sind vor allem die niederen Alkohole mit 1, 2, 3, oder 4 C-Atomen in der Kette zu nennen.

Zu den bevorzugten Verdickungsmitteln, die bei Bedarf ebenfalls einzusetzen sind, zählen Harnstoff, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid sowie die Kombination dieser Verdickungsmittel.

Diese und andere in Reinigungsmitteln üblichen Inhaltstoffe kann man erfindungsgemäß in Mengen bis zu 20 Gew.-% bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% einsetzen.

Besonders bevorzugt ist es, die anionische Komponente des Gemisches aus Alkylsulfaten und Alkylethersulfaten zu gestalten. Dabei kommen für beide Klassen anionischer Tenside Kettenlängen von C8-C18 bevorzugt von C10-C16 und ganz besonders bevorzugt von C12-C14 in Frage.

Eine weitere bevorzugte Kombination ist die zwischen Alkylpolyglycosiden und anionischen-Tensiden. Dabei gilt auch hier die bevorzugte Kettenlänge zwischen C8-C18 besonders bevorzugt zwischen C10-C16 und ganz besonders bevorzugt von C12-C14 jeweils verzweigt oder unverzweigt. Der Wert Dp der Alkylpolyglycoside liegt zwischen 1 und 3 bevorzugt zwischen 1,1 und 1,6.

Die äußerst bevorzugte Kombination der Tenside enthält Alkylpolyglycoside, Alkylsulfate und Alkylethersulfate.

Jede dieser Kombinationen kann aber durch die Zugabe von amphoteren Tensiden, wie Betainen, bevorzugt in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-% noch verbessert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Reinigen von verschmutzten Gegenständen bei dem man innerhalb einer Zeit von weniger als 60 Sekunden, bevorzugt weniger als 40 Sekunden und ganz besonders bevorzugt weniger als 20 Sekunden ein oben genanntes Reinigungsmittel ggf. unter Zuhilfenahme geeigneter mechanischer Hilfsmittel auf verschmutzte Oberflächen aufbringt, gegebenenfalls durch Maßnahmen ausgewählt aus der Gruppe Reiben, Schrubben, Wischen, Bürsten, Kratzen und Wiernern verteilt und damit in seiner Wirkung unterstützt und danach eventuell ohne Reinigungsmittelzusatz trocken oder feucht nachwischt. Hier werden besonders die Mischungen eingesetzt, die eine günstige Öllöseaktivität auf der schnellen Zeitskala entfalten. Daher werden diese Mischungen auch als Allzweckreiniger und Spülmittel verwendet. Dies geschieht entweder unverdünnt, oder bevorzugt in zusätzlicher wäßriger Verdünnung mit Konzentrationen kleiner 2 g/l bevorzugt 1 g/l und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5 g/l.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Reinigen von verschmutzten Gegenständen bei dem man innerhalb einer Zeit von mehr als 60 Sekunden, bevorzugt mehr als 120 Sekunden und ganz besonders bevorzugt mehr als 300 Sekunden ein oben beschriebenes Reinigungsmittel oder eine verdünnte wäßrige Lösung dieses Reinigungsmittels auf verschmutztes Geschirr aufbringt und ggf. unter Zuhilfenahme geeigneter mechanischer Hilfsmittel auf den verschmutzten Gegenstand aufgebracht wird, gegebenenfalls durch Maßnahmen ausgewählt aus der Gruppe Reiben, Schrubben, Wischen, Bürsten, Kratzen und Wiernern verteilt und damit in seiner Wirkung unterstützt und/oder ergänzt und danach eventuell ohne Reinigungsmittelzusatz klar abspült und danach trocknet. Hier werden bevorzugt die Gemische eingesetzt, die einen niedrigen Gleichgewichtswert erzielen. Daher ist dieses Verfahren auch besonders zum Geschirrspülen geeignet und diese Mittel werden erfindungsgemäß auch zum manuellen Geschirrspülen verwendet. Dies kann unverdünnt, aber bevorzugt in zusätzlicher wäßriger Verdünnung mit Konzentrationen kleiner 2 g/l bevorzugt 1 g/l und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5 g/l geschehen.

Beispiele

Die Erfindung soll beispielhaft an folgenden Experimenten beschrieben werden. Die Anteile des Tensids beziehen sich hier auf Gew.-% bezogen auf die relativen Werte untereinander.

	Alkylpoly- glycosid C12/C14 Dp 1,4	Fettalkohol C12/C14 sulfat Na-Salz	Fettalkohol C12/C14 (2EO) sulfat Na-Salz	Ampho- tensid	γ_{20s}	γ_{eq}	$D_{g1} =$ ($\gamma_{20s} -$ γ_{eq})/ γ_{eq}	$D_{g2} =$ ($\gamma_{20s} -$ γ_{eq})* γ_{eq}
Pril Supra-® Handelsprodukt	X	X	X	X	1,30	0,35	2,71	0,33
RO 15- S9	18,6	81,4	0	0	2,59	0,50	4,13	1,05
RO 02- S9	18,6	61,0	20,4	0	2,57	0,58	3,42	1,15
RO 12- S9	22,9	77,1	0	0	2,88	0,49	4,87	1,18
RO 06- S9	14,3	57,13	28,57	0	2,71	0,59	3,60	1,25
RO 07- S9	14,3	85,7	0	0	2,58	0,65	2,99	1,25
RO 01- S9	22,9	51,4	25,7	0	2,85	0,55	4,15	1,27
RO 05- S9	18,6	40,7	40,7	0	2,75	0,72	2,81	1,46
RO 08- S9	14,3	28,57	57,13	0	2,68	0,77	2,48	1,47
RO 09- S9	22,9	38,55	38,55	0	2,84	0,70	3,07	1,50
RO 13- S9	22,9	25,7	51,4	0	2,90	0,75	2,87	1,62
RO 04- S9	14,3	42,85	42,85	0	2,86	0,80	2,57	1,65
RO 14- S9	18,6	20,4	61,0	0	2,86	0,84	2,42	1,69
RO 10- S9	14,3	0	85,7	0	2,96	0,95	2,10	1,91
RO 03- S9	18,6	0	81,4	0	3,13	0,88	2,54	1,98
RO 11- S9	22,9	0	77,1	0	3,16	0,91	2,47	2,05
APG 600	100	0	0	0	6,90	5,25	0,31	8,66
Texapon LS35	0	100	0	0	-	-	-	>10
Texapon N	0	0	100	0	-	-	-	>10

Je geringer der Absolutwert des Produktes (D_{g2}) ist, je besser ist das Mittel als Öl- und Fettlösemittel.

Die reinen Tenside schneiden also als Öl- und Fettlösemittel sehr schlecht ab. Gibt man aber zu einem anionischen Tensid nichtionisches Tensid hinzu, so verbessert sich der Wert des erfindungsgemäßen Produktes (D_{g2} , rechte Spalte) erheblich. Gibt man zu einem nichtionischen Tensid anionisches Tensid dazu, so verbessert sich der Wert des erfindungsgemäßen Produktes ebenfalls.

Bei Zugabe von Amphotensiden ergeben sich die besten Werte, d.h. die niedrigsten Werte im Produkt (D_{g2}). Hier zeigt sich auch deutlich, daß mit anderen Parametern, wie z. B. dem Quotienten aus den Meßwerten (D_{g1}) keine deutliche Differenzierung möglich ist.

Patentansprüche

1. Wäßrige Mittel enthaltend 0,1-50 Gew.-% Tensidmischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß

- zwischen 0,1 und 49,9 Gew.-%, anionische und 0,1 bis 49,9 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten sind und gegebenenfalls weitere Tenside enthalten sind und
- das Produkt $D_{g2} = (\gamma_{20} - \gamma_{eq}) \cdot \gamma_{eq}$ aus der Differenz der Grenzflächenspannung nach 20 Sekunden γ_{20} und der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} mit der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung γ_{eq} kleiner ist als 5, bevorzugt kleiner ist als 2 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 40 Gew.-% Tenside enthalten sind, wobei zwischen 1 und 39 Gew.-% anionische Tenside und 1 und 39 Gew.-% nichtionische Tenside enthalten sind.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich kationische oder amphotere Ten-

side, bevorzugt Betaine, in Mengen zwischen 0,1 und 15 Gew.-% enthalten sind.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich noch andere in Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe in Mengen von bis zu 20 Gew.-% bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten sind.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die anionische Komponente des Tensidgemisches ein Gemisch aus Fettalkoholsulfat und Fettalkoholethersulfate enthält.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Tensidgemisch ein Gemisch aus Fettalkoholsulfat, Fettalkoholethersulfat und Alkylpolyglycosid enthält.

7. Verfahren zum Reinigen von verschmutzten Gegenständen dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb einer Zeit von weniger als 60 Sekunden, bevorzugt weniger als 40 Sekunden und ganz besonders bevorzugt weniger als 20 Sekunden ein Reinigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 6 ggf. unter Zuhilfenahme geeigneter mechanischer Hilfsmittel auf verschmutzte Oberflächen aufgebracht wird, gegebenenfalls durch Maßnahmen ausgewählt aus der Gruppe Reiben, Schrubben, Wischen, Bürsten, Kratzen und Wintern verteilt und damit in seiner Wirkung unterstützt wird und danach eventuell ohne Reinigungsmittelzusatz trocken oder feucht nachgewischt wird.

8. Verfahren zum Reinigen von verschmutzten Gegenständen dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb einer Zeit von mehr als 60 Sekunden, bevorzugt mehr als 120 Sekunden und ganz besonders bevorzugt mehr als 300 Sekunden ein Reinigungsmittel nach Anspruch 1 bis 6 oder eine verdünnte wäßrige Lösung dieses Reinigungsmittels auf die verschmutzte Geschirr aufgebracht wird und ggf. unter Zuhilfenahme geeigneter mechanischer Hilfsmittel auf den verschmutzten Gegenstand aufgebracht wird, gegebenenfalls durch Maßnahmen ausgewählt aus der Gruppe Reiben, Schrubben, Wischen, Bürsten, Kratzen und Wintern verteilt und damit in seiner Wirkung unterstützt und/oder ergänzt wird und danach eventuell ohne Reinigungsmittelzusatz klar abgespült und danach getrocknet wird.

9. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 bis 6 als Allzweckreiniger.

10. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 bis 6 in zusätzlicher wäßriger Verdünnung mit Konzentrationen kleiner 2 g/l bevorzugt 1 g/l und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5 g/l als Allzweckreiniger.

11. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 bis 6 als Handgeschirrspülmittel.

12. Verwendung eines Mittels nach Anspruch 1 bis in zusätzlicher wäßriger Verdünnung mit Konzentrationen kleiner 2 g/l bevorzugt 1 g/l und ganz besonders bevorzugt kleiner als 0,5 g/l als Handgeschirrspülmittel.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 98107118.6
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
A	WO 92/03527 A1 (HENKEL KGAA) 05. März 1992 (05.03.92), Ansprüche 1,4,5,7,8,9, Seite 3, letzter Absatz. ---	1,2,4, 5,6	C 11 D 1/83 C 11 D 17/00
A	WO 95/06702 A1 (HENKEL KGAA) 09. März 1995 (09.03.95), Seite 11, Absatz 2, Ansprüche 1,13. ---	1,2,4, 5,6	
A, P	WO 98/10047 A1 (HENKEL KGAA) 12. März 1998 (12.03.98), Ansprüche. ----	1,2,4, 5,6,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 6)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 10-08-1998	Prüfer SEIRAFI
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			