

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 881 281 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(43) Veröffentlichungstag:
02.12.1998 Patentblatt 1998/49(51) Int. Cl.⁶: **C11D 1/83**, C11D 10/04,
C11D 17/00(21) Anmeldenummer: **98109338.8**(22) Anmeldetag: **22.05.1998**

(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: **30.05.1997 DE 19722809**

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

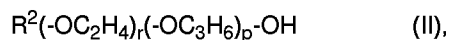
- **Marschner, Michael, Dr.**
41470 Neuss (DE)
- **Kergl, Max-Peter**
40723 Hilden (DE)
- **Meyer, Jürgen**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **Pastenförmiges Reinigungsmittel**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines im wesentlichen wasserfreien Mittels, mindestens enthaltend 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend 40 Gew.-% bis 70 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R^1 für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



und 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C_{10} - C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz, und 50 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 μm , vorzugsweise weniger als 150 μm und insbesondere von 5 μm bis 120 μm , als Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder als Hautreinigungsmittel, insbesondere als Handwaschpaste.

EP 0 881 281 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines stabilen fließfähigen Mittels, das mindestens ein nichtionisches Tensidgemisch, mindestens eine langkettige Carbonsäure und/oder deren Salz, einen wasserlöslichen Abrasivstoff in fester, feinverteilter Form und gegebenenfalls mindestens ein synthetisches Aniontensid enthält, als Reinigungsmittel für nichttextile Oberflächen, insbesondere für harte Oberflächen oder Haut.

Flüssige Reinigungsmittel mit festen Abrasivkomponenten sind bekannt. So beschreibt beispielsweise die EP-B-0 502 030 ein Reinigungsmittel mit einem Anteil von 45 Gew.-% bis 75 Gew.-% ungelöstem Natriumbicarbonat und mehr als 10 Gew.-% Wasser.

Die aus dem Stand der Technik bekannten flüssigen Reinigungsmittel weisen jedoch den Nachteil auf, daß sie erhebliche Mengen an Wasser enthalten, das in der Regel keinen Beitrag zur Reinigungskraft des Reinigungsmittels leistet.

Die US-A 4,264,466 offenbart vorzugsweise wasserfreie, flüssige Partikelsuspensionen, enthaltend anionische Tenside, suspendierten Feststoff und ein auf die Suspension stabilisierend wirkendes Tonmineral. Die offenbarten anionischen Tensidgemische sind ohne das Tonmineral als Hilfsmittel nicht dazu in der Lage, eine langfristige Stabilisierung der Suspension zu gewährleisten.

Der Einsatz wasserfreier, pastenförmiger Mittel, die zudem noch eine dispergierte, feinteilige, feste Phase enthalten, zum Reinigen von harten Oberflächen oder von Haut ist bislang nicht bekannt.

Aufgabe der Erfindung war es demnach, ein wasserfreies, pastenförmiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder für Haut zur Verfügung zu stellen, das in der Lage ist, auch hartnäckigste Verschmutzungen zu entfernen. Es war weiterhin Aufgabe der Erfindung, ein wasserfreies, pastenförmiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder für Haut zur Verfügung zu stellen, das trotz hoher Schmutzlösekraft die zu reinigende Oberfläche schont und sich nach dem Reinigungsvorgang spurlos entfernen läßt. Insbesondere war es Aufgabe der Erfindung, ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verfügung zu stellen, das dekorative Oberflächen, beispielsweise hochglänzende Lackflächen, von hartnäckigen Verschmutzungen, beispielsweise Filzstiftmarkierungen, unter Erhalt ihrer dekorativen Funktion rückstandslos befreit, ohne die Oberfläche zu beschädigen.

Die WO 95/09229 offenbart eine wasserfreie, flüssige bis pastenförmige Tensidmischung mit einer darin dispergierten, feinteiligen, festen Phase. Die Möglichkeit, die konzentrierte Tensidmischung mit der darin dispergierten feinteiligen, festen Phase als Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder als Hautreinigungsmittel zu verwenden, wird in der Druckschrift nicht offenbart.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß ein pastenförmiges, lagerstabiles, im wesentlichen wasserfreies, fließfähiges Tensidgemisch, enthaltend mindestens ein nichtionisches Tensidgemisch in Form von Alkoxylierungsprodukten von Alkoholen und mindestens eine langkettige Carbonsäure und/oder deren Salz sowie eine dispergierte, feinteilige, wasserlösliche feste Phase, ein hohes Reinigungspotential aufweist, das selbst hartnäckigste und schwierigste Verschmutzungen von empfindlichen Oberflächen entfernt, ohne diese zu beschädigen oder Spuren zu hinterlassen.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines im wesentlichen wasserfreien Mittels, mindestens enthaltend

A) 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend

a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R^1 für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und

b) 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



und

B) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C_{10} - C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz, und

C) 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 μm , vorzugsweise weniger als 150 μm und insbesondere von 5 μm bis 120 μm ,

enthält, als Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder als Hautreinigungsmittel, insbesondere als Handwaschpaste.

Im folgenden Text wird der Begriff "Tensidgemisch" für Gemische der Komponenten A) und B) oder A), B) und C) verwendet. Die Komponente A), die ja an sich schon ein Tensidgemisch darstellt, wird nachfolgend als "nichtionisches Tensidgemisch" bezeichnet. Das Reinigungsmittel selbst, das die Komponenten A), B und C) sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält, wird der Einfachheit halber im folgenden Text auch als "Mittel" bezeichnet.

Die verwendeten Tensidgemische können Strukturviskosität aufweisen. Dies bedeutet, daß das unter Verwendung der Komponenten A), B) und C) hergestellte Reinigungsmittel ohne Einwirken von Scherkräften bei Raumtemperatur unter Schwerkrafteinwirkung nicht fließfähig ist, bei Scherung aber eine deutlich niedrigere Viskosität aufweist und unter Schwerkrafteinwirkung fließt. Eine Möglichkeit zur Quantifizierung dieses Verhaltens bietet ein übliches Rotationsviskosimeter bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Spindel. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel weisen bei 25°C unter Einsatz eines Brookfield®-Rotationsviskosimeters DV-II oder DV-II plus mit Spindel Nr. 7 bei 5 Umdrehungen pro Minute eine Viskosität über etwa 100.000 mPa · s, bevorzugt über etwa 200.000 mPa · s, insbesondere von etwa 210.000 mPa · s bis etwa 1.500.000 mPa · s auf, wobei beispielsweise bei einer Verwendung des Reinigungsmittels als Handwaschpaste Viskositäten von mehr als etwa 400.000 mPa · s, mehr als etwa 600.000 mPa · s oder mehr als etwa 800.000 mPa · s vorteilhaft sein können.

Bei 50 Umdrehungen pro Minute weisen die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bevorzugt eine Viskosität unter 300.000 mPa · s, insbesondere von etwa 71 000 mPa · s bis etwa 140.000 mPa · s und besonders bevorzugt von etwa 75 000 mPa · s bis etwa 130.000 mPa · s auf.

Es ist zu beachten, daß die Strukturviskosität dem Reinigungsmittel einige vorteilhafte Eigenschaften verleiht, beispielsweise ein leichtes Entnehmen aus dem Vorratsbehälter aufgrund der abnehmenden Viskosität bei Scherung, oder ein erleichterter Auftrag auf die zu reinigenden Oberfläche oder die Haut, ohne die Notwendigkeit, das Reinigungsmittel zu verdünnen, und unter vollem Erhalt der gesamten Reinigungskraft. Strukturviskosität ist jedoch keine notwendige Voraussetzung für die im Rahmen dieser Erfindung beschriebenen Reinigungsmittel, da die Reinigungskraft nicht vom Viskositätsverhalten unter Scherung abhängt.

So kann es sogar sein, daß eine besonders hohe Viskosität, auch unter Scherung, ein vorteilhaftes Merkmal für das erfindungsgemäße Reinigungsmittel darstellt, wenn, z.B. beim Reinigen einer senkrechten oder einer sich bewegenden Fläche ein zu schnelles Verlaufen oder ein Verspritzen des Reinigungsmittels verhindert werden soll. Strukturviskosität ist daher, in Abhängigkeit von der geplanten Anwendung des Reinigungsmittels, ein optionales Merkmal.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein gegebenenfalls strukturviskoses, pastenförmiges Reinigungsmittel, mindestens enthaltend

A) 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend

a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R^1 für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und

b) 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



und

B) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C_{10} - C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz

und

C) 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 µm, vorzugsweise weniger als 150 µm und insbesondere von 5 µm bis 120 µm,

wobei der pH-Wert einer 1 Gew.-%igen, wässrigen Lösung des Mittels mehr als 12, insbesondere mehr als 12,5, beträgt.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein gegebenenfalls strukturviskoses, pastenförmiges Reinigungsmittel, mindestens enthaltend

A) 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend

a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R^1 für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und

b) 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



und

B) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C_{10} - C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz

und

C) 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 μm , vorzugsweise weniger als 150 μm und insbesondere von 5 μm bis 120 μm ,

wobei der pH-Wert einer 1 Gew.-%igen, wässrigen Lösung des Mittels weniger als 10 und insbesondere weniger als 9,5 beträgt.

Bei den Verbindungen der Formeln I und II sind die Reste R^1 und R^2 linear oder verzweigt und können beispielsweise in 2-Stellung eine Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe aufweisen. Eine solche Methylverzweigung liegt häufig dann vor, wenn zur Herstellung der Tenside der allgemeinen Formel I sogenannte Oxoalkohole eingesetzt wurden.

Die Tenside der allgemeinen Formeln I und II sind nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden durch Alkoxylierung entsprechender Alkohole erhältlich. Vorzugsweise werden die Alkohole in einer katalytischen Reaktion mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid im gewünschten Verhältnis so lange umgesetzt, bis das entsprechende Tensid oder das Tensidgemisch gemäß einer der allgemeinen Formeln I und II entstanden ist.

Vorzugsweise weist das Tensid der allgemeinen Formel I einen mittleren Ethoxylierungsgrad n von etwa 2 bis etwa 4 und das Tensid der allgemeinen Formel II einen mittleren Ethoxylierungsgrad r von etwa 3 bis etwa 7 und einen mittleren Propoxylierungsgrad p von etwa 3 bis etwa 5 auf. Beispiele für geeignete nichtionische Tenside sind (wobei der Begriff "Ethylenoxideinheiten" der Einfachheit halber mit EO abgekürzt wird):

- C_{9-11} -Oxoalkohole mit 2 bis 10 EO, wie $C_{9-11} + 3$ EO, $C_{9-11} + 5$ EO, $C_{9-11} + 7$ EO, $C_{9-11} + 9$ EO;
- C_{11-13} -Oxoalkohole mit 2 bis 8 EO, wie $C_{11-13} + 2$ EO, $C_{11-13} + 5$ EO, $C_{11-13} + 6$ EO, $C_{11-13} + 7$ EO;
- C_{12-15} -Oxoalkohole mit 3 bis 6 EO, wie $C_{12-15} + 3$ EO, $C_{12-15} + 5$ EO;
- Isotridecanol mit 3 bis 8 EO;
- partiell ungesättigte lineare C_{10-16} -Fettalkohole mit 8 EO;
- lineare Fettalkohole mit 10 bis 14 C-Atomen und 2,5 bis 5 EO;
- lineare gesättigte und ungesättigte C_{12-18} -Fettalkohole oder C_{9-15} -Oxoalkohole mit 1 bis 3 PO und 4 bis 8 EO, wie C_{12-18} -Cocosalkohol + (EO)₄₋₇ (PO)₁₋₂, Oleylalkohol beziehungsweise 1:1-Gemisch Cetyl-Oleylalkohol + (EO)₅₋₇ (PO)₁₋₂, C_{11-15} -Oxoalkohole + (EO)₄₋₆ (PO)₁₋₂.

Unter den bei Raumtemperatur flüssigen Tensiden gemäß den allgemeinen Formeln I und II sind insbesondere solche bevorzugt, die bei Temperaturen unter 15°C, vorzugsweise unter 10°C, schmelzen. Gewünschtenfalls können geringe Mengen an gleichartig aufgebauten nichtionischen Tensiden mit höherem Schmelzpunkt vorhanden sein, solange sichergestellt ist, daß die nichtionische Komponente des Tensidgemisches mindestens bei Raumtemperatur, vorzugsweise bei 15°C und insbesondere bei 10 °C, flüssig ist.

Vorzugsweise enthält das im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel eingesetzte nichtionische Tensidgemisch 48 Gew.-% bis 64 Gew.-% nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel I und 28 Gew.-% bis 40 Gew.-% nichtionisches Tensid der allgemeinen Formel II.

Die im Tensidgemisch als Komponente B) enthaltene Carbonsäure, beziehungsweise deren Salz, wird vorzugsweise aus der Gruppe der gesättigten und/oder ungesättigten C_{12-18} -Fettsäuren, beispielsweise Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, beziehungsweise deren Alkalisalzen (Seifen), ausgewählt. Besonders bevorzugt ist der Einsatz eines Carbonsäuregemischs aus, jeweils bezogen auf das gesamte Carbonsäuregemisch, 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% C_{14} -, bis zu 1 Gew.-% C_{15} -, 18 Gew.-% bis 24 Gew.-% C_{16} -, bis zu 3 Gew.-% C_{17} -, 20 Gew.-% bis 42 Gew.-% C_{18} - und 30 Gew.-% bis 44 Gew.-% C_{20} - bis C_{22} -Carbonsäuren und/oder deren Alkalisalzen.

Das im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel verwendete Tensidgemisch enthält insbesondere insgesamt etwa 2 Gew.-% bis etwa 6 Gew.-% Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz.

Zusätzlich können im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bei Raumtemperatur festes synthetisches Aniontensid und/oder bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-%

bis 4 Gew.-%, bei Raumtemperatur fester, alkalistabiler und scherstabiler Schaumregulator enthalten sein.

Zu den geeigneten synthetischen Aniontensiden, die in fester, feinteiliger, weitgehend wasserfreier Form in das Tensidgemisch eingearbeitet werden können, gehören insbesondere solche vom Sulfonat- oder Sulfat-Typ, die normalerweise als Alkalisalze, bevorzugt als Natriumsalze, vorliegen. Insbesondere die genannten Tenside vom Sulfonat-Typ können jedoch auch in Form ihrer freien Säuren eingesetzt werden. Geeignete anionische Tenside vom Sulfonat-Typ sind Alkylbenzolsulfonate mit linearen C₉₋₁₃-Alkylketten, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, lineare Alkansulfonate mit 11 bis 15 C-Atomen, wie sie durch Sulfochlorierung beziehungsweise Sulfoxidation von Alkanen und anschließende Verseifung, beziehungsweise Neutralisation, erhältlich sind, Salze von Sulfofettsäuren sowie deren Ester, die sich von insbesondere in α -Stellung sulfonierten gesättigten C₁₂₋₁₈-Fettsäuren und niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol und Propanol ableiten, und Olefinsulfonate, wie sie zum Beispiel durch SO₃-Sulfonierung endständiger C₁₂₋₁₈-Olefine und anschließende alkalische Hydrolyse gebildet werden. Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind insbesondere die primären Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen. Besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigte Analoga, die sogenannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer Fettalkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylsulfate enthalten einen Talgalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Hexadecyl- und Octadecylresten. Die Alkylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Außerdem können die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate, in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, EO pro Molekül.

Bevorzugte synthetische Aniontenside sind Alkylbenzolsulfonate und/oder Alkylsulfate.

Der bei Raumtemperatur feste, alkalistabile und scherstabile Schaumregulator kann beispielsweise unter Polysiloxan-Kieselsäure-Gemischen, wobei die darin enthaltene feinteilige Kieselsäure vorzugsweise silaniert ist, ausgewählt werden. Die Polysiloxane können sowohl aus linearen Verbindungen wie auch aus vernetzten Polysiloxan-Harzen sowie aus deren Gemischen bestehen. Weitere Entschäumer sind Paraffinkohlenwasserstoffe, insbesondere Mikroparaffine und Paraffinwax, deren Schmelzpunkt oberhalb 40 °C liegt, gesättigte Fettsäuren beziehungsweise Seifen mit insbesondere 20 bis 22 C-Atomen, zum Beispiel Natriumbehenat, und Alkalisalze von Phosphorsäuremonooxid- oder -dialkylestern, in denen die Alkylketten jeweils 12 bis 22 C-Atome aufweisen. Besonders bevorzugt wird Natriummonoalkylphosphat und/oder -dialkylphosphat mit C₁₆- bis C₁₈-Alkylgruppen eingesetzt. Der Anteil der Schaumregulatoren kann, bezogen auf das im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel verwendete Tensidgemisch, vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% betragen.

Bei vielen Reinigungsmittelanwendungen kann auf eine Kontrolle des Schäumverhaltens des Reinigungsmittels völlig verzichtet werden. In einigen Fällen, in denen das Schäumverhalten des Reinigungsmittels (beispielsweise im Abwasser oder in sonstigen schaumsensiblen Wasserkreisläufen in der industriellen Praxis) eine Rolle spielt, kann durch eine geeignete Auswahl der nichtionischen Tenside die Neigung zum Schäumen vermindert werden, so daß auf den Einsatz von entschäumenden Schaumregulatoren in diesen Fällen sogar ganz verzichtet werden kann.

Im Rahmen der Herstellung der in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln verwendeten Tensidgemische ist es wichtig, daß die bei Raumtemperatur festen Bestandteile, zu denen die Carbonsäure, beziehungsweise deren Salz, (Komponente B)) sowie gegebenenfalls das synthetische Aniontensid und der Schaumregulator gehören, möglichst homogen mit dem nichtionischen Tensidgemisch vermischt werden. Dazu geht man vorzugsweise so vor, daß man mindestens eines der nichtionischen Tenside der Formel I oder II auf Temperaturen im Bereich von 60 °C bis 120 °C, insbesondere von 70 °C bis 90 °C erwärmt, bei diesen Temperaturen die festen Bestandteile im nichtionischen Tensid löst oder dispergiert und das entstehende Gemisch, gegebenenfalls nach Zugabe des zweiten nichtionischen Tensids, auf Temperaturen von 40 °C bis Raumtemperatur abkühlt.

Bei diesem Verfahren legt man aus ökonomischen Gründen beim Aufheizen vorzugsweise dasjenige nichtionische Tensid gemäß Formel I oder II vor, das in geringerer Menge eingesetzt werden soll, erwärmt, mischt gegebenenfalls den Schaumregulator zu, gibt anschließend die Carbonsäure beziehungsweise deren Alkalisalz, dann gegebenenfalls das synthetische Aniontensid und zuletzt das nicht vorgelegte nichtionische Tensid gemäß Formel I oder II zu. Es kann jedoch auch jedes andere Herstellungsverfahren gewählt werden, das zum erfindungsgemäßen Reinigungsmittel führt.

Das Reinigungsmittel ist weitgehend lagerstabil und bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 40 °C, gegebenenfalls unter Scherung, fließfähig, auch wenn bei dieser Temperatur die im Tensidgemisch enthaltenen Feststoffe nicht munter vollständig im nichtionischen Tensid gelöst sind.

Das Tensidgemisch wird erfindungsgemäß zur Herstellung von gegebenenfalls strukturviskosen, pastenförmigen Reinigungsmitteln verwendet, die aus einer flüssigen Phase und einer darin dispergierten feinteiligen, festen Phase bestehen. Die flüssige Phase derartiger Mittel wird dabei im wesentlichen aus den im Tensidgemisch enthaltenen nichtionischen Tensiden gemäß den Formeln I und II gebildet.

Ein erfindungsgemäßes, pastenförmiges Reinigungsmittel ist im wesentlichen wasserfrei, gegebenenfalls strukturviskos und enthält insbesondere 19 Gew.-% bis 50 Gew.-% des Tensidgemischs aus Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II, 1 bis 10 Gew.-% mindestens einer C₁₀-C₂₂-Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz und 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% zusätzliche feste pulverförmige feinteilige Bestandteile, wobei es vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 10.000 mPa · s bis 750.000 mPa · s bei 20 °C und einer Schergeschwindigkeit von 0,025 s⁻¹, zu ermitteln mit einem Plattenviskosimeter Carrimed[®] CS 100 mit gerillter 2-cm-Platte (Cross Hatch Flat Plate), Plattenabstand 1,5 mm, aufweist. Bei Einwirkung von ausreichenden Scherkräften weist ein erfindungsgemäßes Mittel eine erheblich, in der Regel 2- bis 15-fach niedrigere Viskosität auf, die bei einer Schergeschwindigkeit von 0,2 s⁻¹ und ansonsten gleichen Meßbedingungen im Bereich von 5 000 mPa · s bis 130.000 mPa · s, insbesondere von 13 000 mPa · s bis 120.000 mPa · s, und bei einer Schergeschwindigkeit von 2 s⁻¹ und ansonsten gleichen Meßbedingungen im Bereich von 400 mPa · s bis 100.000 mPa · s, insbesondere von 400 mPa · s bis 1 600 mPa · s, liegt.

Diese Viskositätserniedrigung ist in der Regel weitgehend reversibel, das heißt nach Beendigung der Scherung geht das Mittel üblicherweise ohne Auftreten von Entmischung wieder in seinen ursprünglichen Aggregatzustand über. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß sich die genannten Viskositäten nicht auf Messungen direkt nach Herstellung der Paste beziehen, sondern auf gelagerte Pasten, da die im Rahmen des Herstellprozesses einwirkenden Scherkräfte zu einer niedrigeren Viskosität führen, die sich erst im Lauf der Zeit zur maßgeblichen Endviskosität erhöht. Lagerdauern von etwa 1 Woche sind dafür in der Regel völlig ausreichend.

Unter bestimmten Umständen, beispielsweise bei einer Anwendung als Handwaschpaste, kann es vorteilhaft sein, wenn das Mittel eine Viskosität (gemessen mit Brookfield[®]-Rotationsviskosimeter DV II, 25°C, Spindel Nr. 7, 5 min⁻¹) von mehr als 200.000 mPa · s bis etwa 750.000 mPa · s aufweist. Solch hohe Viskositätswerte, die beispielsweise auch Werte von bis zu etwa 300.000 mPa · s, bis zu etwa 450.000 mPa · s, bis zu etwa 550.000 mPa · s oder bis zu etwa 650.000 mPa · s umfassen, können beispielsweise für eine Anwendung als Handwaschpaste vorteilhaft sein.

Das Reinigungsmittel, wie auch das zu dessen Herstellung dienende Tensidgemisch, ist im wesentlichen frei von Wasser und organischen Lösemitteln. Unter im "wesentlichen frei von Wasser" ist ein Zustand zu verstehen, bei dem der Gehalt an flüssigem, das heißt nicht in Form von Hydratwasser und Konstitutionswasser vorhandenem Wasser unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter 1 Gew.-% und insbesondere unter 0,5 Gew.-% liegt. Höhere Wassergehalte sind nachteilig, da sie die Viskosität des Mittels überproportional erhöhen und insbesondere seine Stabilität verringern.

Organische Lösemittel, zu denen die üblicherweise in flüssigen Reinigungsmitteln verwendeten niedermolekularen und niedrigsiedenden Alkohole und Etheralkohole zählen, sowie hydrotrope Verbindungen, sind, gegebenenfalls zur Verbesserung des Kälteverhaltens des Reinigungsmittels in geringen Mengen (höchstens bis zu etwa 4 Gew.-%) im Reinigungsmittel enthalten. Vorzugsweise liegt der Gehalt jedoch darunter.

Das Reinigungsmittel enthält eine feste Phase, die in der flüssigen Tensidphase homogen dispergiert ist, und welche gegebenenfalls sonstige reinigend wirkende Bestandteile sowie gegebenenfalls Hilfsstoffe enthält. Zu diesen sonstigen reinigend wirkenden Bestandteilen zählen in erster Linie Gerüstsubstanzen, wie Waschalkalien und Sequestrierungsmittel.

Der bei Raumtemperatur pulverförmige, wasserlösliche Bestandteil (die feste Phase) des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels soll feinteilig sein, mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 5 µm bis 100 µm, wobei höchstens 10 % der Teilchen eine Korngröße von mehr als 150 µm aufweisen. Überraschenderweise ist es möglich, relativ grobkörnige Feststoffe, beispielsweise solche, die 20 % bis 50 % Teilchen mit Korngrößen über 80 µm enthalten, ohne Nachteil in die pastenförmigen Mittel einzuarbeiten. Vorzugsweise beträgt die mittlere Korngröße der die feste Phase bildenden Teilchen 10 µm bis 80 µm und insbesondere 10 µm bis 60 µm, wobei die maximale Korngröße unterhalb 200 µm, insbesondere unter 150 µm liegt. Die mittlere Korngröße bezieht sich auf die Volumen-Verteilung der Teilchen, die nach bekannten Methoden (beispielsweise mittels Coulter Counter) bestimmt werden kann.

Als feste Phase wird in der Regel ein wasserlösliches Salz, ausgewählt aus der Gruppe der Chloride, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate, Borate oder Silicate eingesetzt. Vorzugsweise handelt es sich dabei um Alkalimetallsalze, besonders bevorzugt um die Salze von Natrium und/oder Kalium.

Bevorzugt ist in der festen Phase des erfindungsgemäßen Mittels sogenanntes Waschalkali enthalten. Waschalkali ist amorphes Alkalisilikat, insbesondere Natriummetasilikat der Zusammensetzung Na₂O : SiO₂ von 1 : 0,8 bis 1 : 1,3, vorzugsweise 1 : 1, das in wasserfreier Form eingesetzt wird. Neben dem Metasilikat ist auch wasserfreies Alkalicarbonat geeignet, das jedoch aufgrund von Absorptionsvorgängen größere Anteile an flüssiger Phase erfordert und daher weniger bevorzugt ist. Der Anteil an Silikat im Reinigungsmittel kann 35 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 65 Gew.-% und insbesondere 45 Gew.-% bis 55 Gew.-% betragen. Alkalicarbonat ist höchstens bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt höchstens bis zu 20 Gew.-% und vorzugsweise höchstens bis zu 10 Gew.-% vorhanden.

Als gegebenenfalls einsetzbare Sequestrierungsmittel eignen sich solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie Diethylentetramintetra-(methylenphosphonsäure). Die vorgenannten Säuren

kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Bevorzugt wird Natriumnitritotriacetat in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Reinigungsmittel, eingesetzt.

Zu den geeigneten Sequestrierungsmitteln gehören ferner monomere Polycarbonsäuren bzw. Hydroxypolycarbonsäuren, insbesondere in Form der Alkalisalze, beispielsweise Natriumcitrat und/oder Natriumgluconat.

Zu den bevorzugt eingesetzten Sequestrierungsmitteln zählen homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren bzw. deren Alkalisalze, wobei die Natrium- oder Kaliumsalze bevorzugt sind. Als besonders geeignet haben sich polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren, mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350, in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, erwiesen, wie oxidierte Polysaccharide gemäß der WO-A 93/08251, Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure, wie sie beispielsweise in der EP-A 022 551 charakterisiert sind. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure.

Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf.

Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Als polymere Carboxylate beziehungsweise Carbonsäuren können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere zwischen 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist.

Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomeren werden Sollbruchstellen im Polymeren eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach den bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind. Besonders bevorzugte Terpolymere werden nach einem Verfahren hergestellt, das in den DE-A 42 21 381 und DE-A 43 00 772 beschrieben ist.

Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-A 4 144 226 und US-A 4 146 495 beschrieben sind und durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu dem Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäure-Einheiten und Vinylalkohol-Einheiten beziehungsweise Acrolein-Einheiten aufgebaut.

Der Anteil an organischen, carboxylgruppenhaltigen Gerüstsubstanzen im erfindungsgemäßen pastenförmigen Reinigungsmittel kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, der an Polyphosphonsäuren bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% und insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% betragen. Auch diese genannten Substanzen werden in wasserfreier Form eingesetzt.

Als brauchbare sequestrierende Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner kristalline Alkalisilikate sowie feinteilige Alkalialumosilikate, insbesondere Zeolithe vom Typ NaA anzusehen. Geeignete Zeolithe weisen ein

Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in der DE-C 24 12 837) auf. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm. Sie kommen in trockener Form zum Einsatz. Das in den Zeolithen in gebundener Form enthaltene Wasser stört im vorliegenden Falle nicht. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit den genannten Alumosilikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der EP-A 0 164 514 beschrieben. Insbesondere sind sowohl β - als auch α -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der WO-A 91/08171 beschrieben ist. Brauchbare kristalline Silikate sind unter den Bezeichnungen SKS-6 (Hersteller Hoechst) und Nabion® 15 (Hersteller Rhône-Poulenc) im Handel. Der Gehalt an anorganischen Gerüstsubstanzen in der Paste kann bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% betragen.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind vorzugsweise phosphatfrei. Sofern ein Phosphatgehalt ökologisch unbedenklich ist (zum Beispiel bei einer Phosphate eliminierenden Abwasserreinigung), können auch polymere Alkaliphosphate, wie Natriumtripolyphosphat, anwesend sein. Ihr Anteil kann bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, betragen, wobei der Anteil der übrigen Feststoffe, zum Beispiel des Alkalisilikats und/oder Alumosilikats, entsprechend vermindert wird. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Tripolyphosphat höchstens 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weisen in der Regel einen pH-Wert von etwa 7 bis etwa 14 auf. Der pH-Wert bezieht sich hier, wie auch bei allen nachfolgenden pH-Wert Angaben, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, auf den pH-Wert einer 1 Gew.-%igen Lösung des Reinigungsmittels in Wasser.

So lassen sich beispielsweise Reinigungsmittel im neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich formulieren. Solche Reinigungsmittel weisen beispielsweise einen pH-Wert von etwa 7 bis etwa 10, vorzugsweise etwa 7,5 bis etwa 9,5, auf.

Zur Entfernung hartnäckiger Verschmutzungen können die Reinigungsmittel auch im hochalkalischen Bereich formuliert werden, d.h. sie können dann pH-Werte von etwa 10 bis etwa 14, vorzugsweise von etwa 11 bis etwa 13, aufweisen.

In der Regel besteht bei den meisten Reinigungsmitteln ein Zusammenhang zwischen pH-Wert und Reinigungsleistung, natürlich in Abhängigkeit vom zu entfernenden Verschmutzungstyp. Zur Entfernung hartnäckiger Verschmutzungen ist es daher vorteilhaft, wenn das Reinigungsmittel einen hohen pH-Wert aufweist. Bei einer Anwendung als Handwaschpaste muß in der Regel auch die Hautverträglichkeit des Reinigungsmittels berücksichtigt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel mit einem niedrigen pH-Wert im neutralen bis leicht alkalischen Bereich, wie oben angegeben, eignen sich daher besonders für eine Verwendung als hautverträgliche Handwaschpasten. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel frei von Vergrauungsinhibitoren, optischen Aufhellern und Bleichmitteln, da diese in Reinigungsmitteln nicht zur Reinigungswirkung beitragen.

Gegebenenfalls können Farb- und Duftstoffe im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorliegen. Soweit Duftstoffe mitverwendet werden, die im allgemeinen flüchtig sind, gehen diese in die flüssige Phase über. Aufgrund ihrer geringen Menge sind sie jedoch auf das Fließverhalten der Reinigungsmittel ohne nennenswerten Einfluß.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel geht man vorzugsweise so vor, daß man zu dem bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 40 °C vorgelegten Tensidgemisch in einen üblichen Rührkessel möglichst unter Vermeidung von übermäßigem Lufteintrag die sonstigen festen Bestandteile, welche einzeln, oder als zwei oder mehr pulverförmige Verbindungen enthaltende Mischungen vorliegen können, zumischt. Die Reihenfolge in der die feinteiligen Feststoffkomponenten zugemischt werden ist dabei weitgehend beliebig, doch wird vorzugsweise das Alkalisilikat als derjenige Bestandteil, der vorzugsweise den größten Mengenanteil der festen Phase ausmacht, als letztes zugesetzt. Es ist ebenfalls möglich, die feinteilige Hauptkomponente teilweise zuzugeben, das heißt die Zugabe jeweils eines Teils der festen Phase im Wechsel mit weiteren festen Komponenten. Nach dem Vermischen der Feststoffe mit dem Tensidgemisch wird die entstehende Paste vorzugsweise in einer Mahlvorrichtung, beispielsweise einer Kolloidmühle, auf die für die Festphase angegebene Korngröße vermahlen, falls die eingesetzten feinteiligen Feststoffe die angestrebten Korngrößen nicht schon ursprünglich besaßen. Zweckmäßigerweise wird daran anschließend in einem weiteren Rührkessel eine abschließende Durchmischung der vermahlenden Feststoffbestandteile mit der flüssigen Phase vorgenommen, wobei auch insbesondere thermisch empfindliche Minderkomponenten, wie Farb- oder Duftstoffe, in das Reinigungsmittel eingearbeitet werden können.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, 20 Gew.-Teile bis 45 Gew.-Teile eines fließfähigen Tensidgemischs, mit 40 Gew.-Teilen bis 65 Gew.-Teilen festem, pulverförmigem Alkalisilikat und 2 Gew.-Teilen bis 10 Gew.-Teilen festem polymerem Polycarboxylat, sowie mit bis zu 5 Gew.-Teilen, insbesondere wenn dies im Tensidgemisch fehlt, 1 Gew.-Teil bis 3,5 Gew.-Teilen, synthetischem anionischem Tensid zu mischen.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind direkt nach ihrer Herstellung durch die dabei einwirkenden Scherkräfte fließfähig und pumpbar und können ohne Probleme in Vorratsbehälter abgefüllt werden. Bei diesen Vorratsbehältern handelt es sich, da die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ohne Einwirken von Scherkräften relativ rasch so viskos werden, daß sie ihre Fließfähigkeit verlieren und nicht mehr gepumpt werden können, beispielsweise um Ver-

sandbehälter, insbesondere mit starren Außenwänden, beispielsweise Fässer oder Tonnen, in denen das Produkt zum Endverbraucher oder zu einer weiterverarbeitenden Stelle geliefert wird. Es ist selbstverständlich ebenfalls möglich, das Reinigungsmittel direkt in kleinere Portioniereinheiten abzufüllen, beispielsweise in Eimer, Tuben oder Dosen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

BEISPIELE

Beispiel 1

In einem beheizbaren Rührkessel wurden ethoxylierter $C_{12/14}$ -Fettalkohol (mittlerer Ethoxylierungsgrad 3; Hersteller Henkel) und ethoxylierter und anschließend propoxylierter $C_{12/14}$ -Fettalkohol (mittlerer Ethoxylierungsgrad 5, mittlerer Propoxylierungsgrad 4; Hersteller Henkel) in den nachfolgend in Tabelle 1 angegebenen Mengenverhältnissen auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren wurden Fettsäure-Natriumsalz (Edenor^(R) HT; Hersteller Henkel) sowie Natrium- $C_{9/11}$ -Alkylbenzolsulfonat zugegeben und anschließend noch einige Minuten bei 80 °C gerührt. Man erhielt ein Tensidgemisch (G1), das bei Raumtemperatur fließfähig und pumpbar war und ohne Veränderung seiner Eigenschaften, insbesondere seiner Fließfähigkeit, mehrere Monate gelagert werden konnte.

Tabelle 1

Tensidgemisch G1 (Gew.-Teile)	
ethoxylierter Fettalkohol	20
ethoxylierter/propoxylierter Fettalkohol	10
Fettsäure-Natriumsalz	1,5
Alkylbenzolsulfonat	2

Beispiel 2

Zu 35 Gew.-Teilen des Tensidgemischs G1 aus Beispiel 1 wurden bei 55 °C die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Natriumnitrilotriacetat, polymerem Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan[®] CP 5; Hersteller BASF), Natriumhydroxyethan-1,1-diphosphonat, und zuletzt Natriummetasilikat, jeweils als wasserfreies Pulver, zugegeben, wobei nach jedem zugesetzten Bestandteil etwa 1 Minute gerührt wurde, bevor der nächste Bestandteil eingearbeitet wurde. Anschließend wurde das entstandene Gemisch in einer Naß-Mahlvorrichtung (Walzenstuhl, kontinuierlicher Durchsatz) gemahlen, in einen Rührkessel überführt und noch 10 Minuten bei Eigentemperatur (ca. 40 °C) ohne äußere Heizung gerührt. Man erhielt ein direkt nach Herstellung fließfähiges pastenförmiges Reinigungsmittel R1, das in 280-kg-Fässer abgefüllt wurde. Nach einer Lagerungsdauer von 10 Tagen wies das Mittel eine Viskosität (gemessen bei 25 °C mit einem Brookfield[®]-Rotationsviskosimeters DV-II mit Spindel Nr.7 bei 5 Umdrehungen pro Minute) von 200.000 mPa · s, bei ansonsten gleichen Bedingungen bei 50 Umdrehungen pro Minute von 70.000 mPa · s auf. Diese Viskositätswerte der Paste änderten sich bei Lagerung über 3 Monate nicht signifikant. Ebenso wurde in diesem Zeitraum keine Separation beziehungsweise Phasentrennung beobachtet.

Tabelle 2

Reinigungsmittel R1 (Gew.-Teile)	
G1	35
Natriumnitrilotriacetat	5
Sokalan ^(R) CP 5	5
Hydroxyethandiphosphonat	1
Natriummetasilikat	53,3 + 1,5 = 54,8

Beispiel 3:

Mit einem trockenen Lappen wurde jeweils eine walnußgroße Menge des Reinigungsmittels R1 aufgenommen und

auf zwei besonders verschmutzte Oberflächen aufgetragen.

Als Oberfläche 1 wurde ein Betonfußboden mit deutlich sichtbaren Spuren von Reifenabrieb von Gabelstaplerreifen gewählt, Oberfläche 2 war eine hochglänzende Lackoberfläche, die mit einem Filzstift auf Lösemittelbasis verschmutzt war.

- 5 Auf beiden Oberflächen wurde das erfindungsgemäße Reinigungsmittel mit dem Lappen unter Druck verrieben und anschließend mit Wasser abgespült. Die so behandelte Oberfläche 1 war frei von Reifenspuren. Oberfläche 2 wies keine Filzstiftspuren mehr auf. Es war kein Verkratzen der Oberfläche festzustellen, das Reinigungsmittel war rückstandsfrei abgespült.

10 Beispiel 4:

Eine etwa walnußgroße Menge des Reinigungsmittels G2 wurde zwischen zwei mit Öl, Fett und Staub verschmutzten Händen etwa zwei Minuten lang verrieben und anschließend unter fließendem Wasser abgespült. Die Hände waren nahezu völlig schmutzfrei.

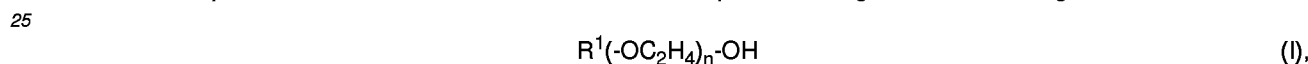
- 15 Zum Vergleich wurde versucht eine identische Verschmutzung mit Seife zu entfernen. Nach 2-minütiger Waschzeit waren noch deutliche Reste von Verschmutzung zu erkennen.

Patentansprüche

- 20 1. Verwendung eines im wesentlichen wasserfreien Mittels, mindestens enthaltend

A) 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend

a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R^1 für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und

30 b) 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



35 und

B) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C_{10} - C_{22} -Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz und

40 C) 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 μm , vorzugsweise weniger als 150 μm und insbesondere von 5 μm bis 120 μm ,

als Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder als Hautreinigungsmittel, insbesondere als Handwaschpaste.

- 45 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel als Komponente C) ein wasserlösliches Salz ausgewählt aus der Gruppe der Chloride, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate, Borate oder Silicate enthält.

3. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz ein Alkalimetallsalz ist.

- 50 4. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel frei von Bleichmitteln, optischen Aufhellern und Vergrauungsinhibitoren ist.

55 5. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel bei 20°C eine Viskosität von 10.000 mPa · s bis 750.000 mPa · s (gemessen bei einer Schergeschwindigkeit von 0,025 s⁻¹ mit einem Plattenviskosimeter Carrimed® CS 100 mit gerillter 2-cm-Platte (Cross Hatch Flat Plate), Plattenabstand 1,5 mm) aufweist.

6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel eine Viskosität (gemessen mit Brook-

field®-Rotationsviskosimeter DV II, 25°C, Spindel Nr.7, 5 min⁻¹) von mehr als 200.000 mPa • s bis etwa 750.000 mPa • s aufweist.

7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel bei einer Schergeschwindigkeit von 0,2 s⁻¹ (20°C, Plattenviskosimeter Carrimed® CS 100 mit gerillter 2-cm-Platte (Cross Hatch Flat Plate), Plattenabstand 1,5 mm) eine Viskosität von 5.000 mPa • s bis 130.000 mPa • s, vorzugsweise 13.100 mPa • s bis 120.000 mPa • s aufweist.

8. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel einen pH-Wert von 7 bis 14 aufweist.

9. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist.

10. Verwendung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel einen pH-Wert von 10 bis 13 aufweist.

11. Pastenförmiges Reinigungsmittel, mindestens enthaltend

A) 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend

a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R¹ für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und

b) 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



und

B) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C₁₀-C₂₂-Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz

und

C) 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 µm, vorzugsweise weniger als 150 µm und insbesondere von 5 µm bis 120 µm,

wobei der pH-Wert einer 1 Gew.-%igen, wässrigen Lösung des Mittels mehr als 12, insbesondere mehr als 12,5, beträgt.

12. Pastenförmiges Reinigungsmittel, mindestens enthaltend

A) 19 bis 50 Gew.-% eines Tensidgemischs, mindestens enthaltend

a) 40 Gew.-% bis 80 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel I



worin R¹ für einen Alkyl- oder einen Alkenylrest mit 10 bis 20 C-Atomen und n für Werte von 1 bis 8 steht, und

b) 20 Gew.-% bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Tensids der allgemeinen Formel II



und

EP 0 881 281 A2

B) 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% mindestens einer C₁₀-C₂₂-Carbonsäure und/oder deren Alkalisalz und

C) 49 Gew.-% bis 80 Gew.-% mindestens eines bei Raumtemperatur pulverförmigen, wasserlöslichen Bestandteils mit einer mittleren Korngröße von weniger als 200 µm, vorzugsweise weniger als 150 µm und insbesondere von 5 µm bis 120 µm,

wobei der pH-Wert einer 1 Gew.-%igen, wässrigen Lösung des Mittels weniger als 10, insbesondere weniger als 9,5 beträgt.