



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 994 178 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.02.2003 Patentblatt 2003/06

(51) Int Cl.7: **C11D 1/86**, C11D 1/83,
C11D 3/386, C11D 3/28

(21) Anmeldenummer: **99120336.5**

(22) Anmeldetag: **12.10.1999**

(54) **Reinigungsmittel und deren Verwendung**

Cleaning compositions and their use

Compositions nettoyantes et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **15.10.1998 DE 19847498**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.2000 Patentblatt 2000/16

(73) Patentinhaber: **B. Braun Medical AG
6021 Emmenbrücke (CH)**

(72) Erfinder:
• **Arndt, Andreas, c/o B. Braun Medical AG
6021 Emmenbrücke (CH)**

• **Arndt, Nadeshda c/o B. Braun Medical AG
6021 Emmenbrücke (CH)**

(74) Vertreter: **Weber, Thomas, Dr.Dipl.-Chem. et al
Patentanwälte
von Kreisler-Selting-Werner,
Postfach 10 22 41
50462 Köln (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 342 499 EP-A- 0 867 115
WO-A-92/17564 FR-A- 2 395 309
GB-A- 2 292 562 US-A- 5 814 588**

EP 0 994 178 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

[0001] Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen umfassend Ethercarboxylate, nichtionischen Tenside und N-Alkylpyrrolidone sowie weitere Hilfsstoffe. Die Zusammensetzungen zeichnen sich durch besondere Schaumarmut bei gleichzeitig niedriger Oberflächenspannung und hoher Reinigungsaktivität aus. Die Zusammensetzungen enthalten kein Cumolsulfonat als Lösungsvermittler und können bei Bedarf auch lösemittelfrei formuliert werden. Die erfindungsgemäßen Mittel werden zur maschinellen und manuellen Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von medizinischen Geräten, chirurgischem Instrumentarium, starren und flexiblen Endoskopen, Inventar und weiteren unbelebten Oberflächen eingesetzt.

Stand der Technik

[0002] Chirurgisches Instrumentarium wird heute in zunehmendem Masse maschinell in speziellen Reinigungs- und Desinfektionsautomaten aufbereitet. Eine Schlüsselrolle kommt dabei den verwendeten Reinigungs- und Desinfektionsmitteln zu, die, den Verfahren Rechnung tragend, spezifischen Anforderungen gerecht werden müssen. Besonders sensibel ist der Reinigungsschritt, denn eine rückstandsfreie Reinigung von Blut-, Sekret- und Proteinkontaminationen verhindert Inkrustrationen von Restverschmutzungen durch den nachfolgenden thermischen bzw. thermisch-chemischen Desinfektionsschritt. Wie schwierig eine maschinelle rückstandsfreie Reinigung tatsächlich ist, wird vor allem an mikrochirurgischen Instrumenten und flexiblen Endoskopen deutlich, die ein kompliziertes System von teilweise extrem engen Kanälen, Verzweigungen und sperrigen Hohlräumen bilden. Andererseits erfordert der Einsatz empfindlicher Materialien, z.B. komplizierter Optiken, spezieller Klebstoffe, Lichtleiter, korrosionsempfindlicher Metalle und hochelastischer Kunststoffe eine besonders schonende Behandlung, um die Funktionsfähigkeit der teilweise sehr teuren Geräte auch nach vielen Aufbereitungszyklen nicht zu beeinträchtigen.

[0003] Da in automatischen Reinigungsprozessen hohe Turbulenzen auftreten, werden an die eingesetzten Reinigungsmittel besondere Anforderungen in Bezug auf das Schaumverhalten gestellt.

[0004] Alkalische Reiniger versuchen dieser Aufgabe durch den Zusatz von Aktivchlor oder Aktivsauerstoffverbindungen gerecht zu werden, welche auch ohne den Zusatz von Tensiden Proteinverschmutzungen von Oberflächen zu lösen vermögen. Nachteilig ist dabei der hohe pH-Wert und die damit einhergehende mangelhafte Materialverträglichkeit, insbesondere gegenüber eloxiertem Aluminium, aber auch Buntmetallen bzw. Speziallegierungen. In neuerer Zeit wurden deshalb vermehrt mildalkalische und pH-neutrale Reiniger vorgeschlagen, die auf der Basis schaumarmer nichtionischer und/oder anionischer Tenside aufgebaut sind und zur Unterstützung der Reinigungswirkung gegebenenfalls proteolytische Enzyme enthalten können.

[0005] Damit die Enzyme auch an schwer zugänglichen Stellen ihre Wirkung entfalten können, ist die Tensioaktivität solcher Reinigungsmittel ein besonders wichtiges Kriterium.

[0006] Die EP-A-0 268 227 beschreibt ein Reinigungsmittel, welches mindestens ein nichtionisches schaumarmes Tensid, Komplexbildner, proteolytische Enzyme sowie weitere Reinigungsmittelbestandteile enthält. Als nichtionische Tenside werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid an gesättigte Fettalkohole beansprucht, in denen die endständigen Hydroxylgruppen mit einem aliphatischen Alkohol verethert, verestert oder acetalisiert sein können.

[0007] Vergleichbare Reinigungsmittel auf dieser Basis machen sich dabei den niedrigen Trübungspunkt der eingesetzten Tenside zunutze. Eine solche Reinigungsmittellösung ist bei tieferen Temperaturen in der Regel klar, um sich bei Erwärmung einzutrüben. Durch diese partielle Trennung von der wässrigen Phase wirken die Tenside meist bei Temperaturen oberhalb von 25-30°C als Schauminhibitoren, so daß auch maschinelle Reinigungsvorgänge mit hohen Turbulenzen problemlos durchgeführt werden können. Gleichzeitig treten dabei aber auch mehrere Probleme zu Tage. Einerseits wird der wässrigen Phase auf diese Weise oberflächenaktive Substanz entzogen, so daß vor allem bei höheren Temperaturen ab 45°C verstärkt Benetzungsprobleme an den zu reinigenden Oberflächen auftreten können und die Reinigungswirkung einer solchen Lösung auf die mechanische Kraft der Lösung beschränkt bleibt. Sofern die Temperatur der Reinigungslösung aber noch unterhalb des Trübungspunktes liegt, kann in Wasch- und Desinfektionsautomaten verstärktes Schäumen auftreten, welches im Falle einer Reinigung von flexiblen Endoskopen bis zum automatischen Abschalten des Systems und damit einer Unterbrechung des Reinigungsprozesses infolge Druckverlustes durch Schaumbildung führen kann.

[0008] Ein solches Problem kann immer dann auftreten, wenn der Wasserzulauf des Reinigungsautomaten über kaltes enthärtetes Leitungswasser erfolgt, das Reinigungsmittel direkt nach der Enthärtungsphase zudosiert wird und anschließend das Reinigungsprogramm beginnt. Aus diesem Grund verfügen die marktgängigen Reinigungs- und Desinfektionsautomaten über eine Programmoption, bei der das Zulaufwasser zunächst auf Temperaturen von bis zu 35°C vorgewärmt und erst anschließend das Reinigungsmittel zudosiert wird. Gleichzeitig ist bekannt, daß insbesondere Blutkontaminationen bevorzugt mit Reinigungslösungen von niedrigerer Temperatur zu beseitigen sind, während bei höheren Temperaturen die einsetzende Denaturierung bzw. die weiter fortschreitende Blutgerinnung eine effektive

Reinigung eher erschweren kann.

[0009] Eine Lösung des Problems bestünde darin, nichtionische schaumarme Tenside mit besonders niedrigem Trübungspunkt einzusetzen, so daß im Extremfall bei einer Wasserzulaufstemperatur von 10°C noch eine schaumfreie Arbeit der Reinigungslösung ermöglicht wird. Eine ganze Reihe im Markt befindlicher Reinigungsmittel für die maschinelle Instrumentenaufbereitung sind auf diesen Parameter optimiert. Allerdings treten auch hier teilweise gravierende Nachteile zu Tage. So läßt die Wärmestabilität solcher Mischungen oft zu wünschen übrig, teilweise tritt schon bei Temperaturen ab 35°C eine schleichende Entmischung der Formulierung ein.

[0010] Um die Lagerstabilität der Reinigungsmittel auch bei höheren Temperaturen sicherzustellen, bzw. ihre Homogenität in der Formulierung überhaupt erst zu gewährleisten, müssen für die Herstellung solcher Produkte teilweise hohe Einsatzmengen spezieller Lösungsvermittler bzw. Konfektionierungshilfsmittel, beispielsweise Cumolsulfonat oder Xyloisulfonat eingesetzt werden. Da dem Lösungsvermittler außer der Klarstellung der Formulierung keine weiteren Aufgaben zukommen, ist der Nutzen des Einsatzes solcher Lösungsvermittler eher gering, wenn man bedenkt, daß das Abwasser dadurch zusätzlich belastet wird.

[0011] In der DE-A-196 07 530 wird ein Reiniger beschrieben, der neben Enzymen, Komplexbildnern und weiteren üblichen Bestandteilen als Tensidbasis ein anionisches Tensid vom Typ eines kurzkettigen C₅-C₁₀ Alkylsulfatsalzes enthält. Es ist bekannt, daß anionische Tenside eine gute reinigungsunterstützende Wirkung aufweisen, wobei Tenside mit hydrophoben Resten ab 10 Kohlenstoffatomen zu starker Schaumbildung neigen. Sofern, wie in DE-A-196 07 530 beschrieben, Tenside mit kurzkettigen verzweigten hydrophobem Rest eingesetzt werden, ist es möglich, Formulierungen herzustellen, deren verdünnte Lösungen sich im gesamten Temperaturbereich durch eine gleichbleibende niedrige Schaumbildung auszeichnen, in ihrer Netzfähigkeit und Reinigungsaktivität aber stark zu wünschen lassen.

[0012] Es wurde deshalb versucht, ein Reinigungsmittel zu entwickeln, welches in allen Temperaturbereichen nur eine gleichbleibende geringe oder überhaupt keine Schaumbildung entwickeln sollte. Das Schaumverhalten sollte auch in Gegenwart von Eiweiß konstant niedrig bleiben. Auf den Einsatz biologisch schwer oder nicht abbaubarer Schaumdämpfer, wie z.B. EO-PO Blockpolymere, Silikonderivate und Paraffinöl sollte dabei nach Möglichkeit verzichtet werden, ebenso auf den Zusatz von Lösungsvermittlern vom Typ des Cumolsulfonates oder Xyloisulfonates. Gleichzeitig sollte das Mittel aber auch noch bei Temperaturen oberhalb von 40°C seine Lagerstabilität bewahren. Wesentlich für das Mittel sollte ein ausgeprägt gutes Netz- und Reinigungsvermögen insbesondere gegenüber Blut und Proteinverschmutzungen, auch an besonders schwer zugänglichen Stellen sein. Dabei sollte die Tensidbasis eine gute biologische Abbaubarkeit aufweisen und zur Verbesserung der Netzfähigkeit keine biologisch harten Fluortenside zum Einsatz kommen. Zudem sollte das Mittel und seine Gebrauchslösungen bevorzugt pH neutral bis schwach sauer sein, um eine optimale Verträglichkeit des Mittels und seiner Lösung gegenüber den üblichen in der Medizin eingesetzten flexiblen Kunststoff-Materialien und metallischen Werkstoffen zu gewährleisten.

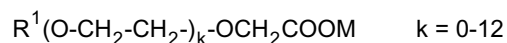
[0013] Bei der Lösung der Aufgabe wurde davon ausgegangen, daß das Mittel neben dem möglichen Einsatz von Enzymen bevorzugt auf der Basis anionischer tensioaktiver Wirkstoffe aufgebaut sein sollte, um eine optimale Reinigungswirkung zu erzielen.

[0014] Die Substanzklasse der Alkylpolyglykoethercarboxylate ist bekannt für ihr gutes Reinigungsvermögen bei relativ geringer bis moderater Schäumneigung. Kommerziell erhältlich sind diese Produkte bei der KAO-Corporation unter der Sammelbezeichnung Akypo^R LF. Erste Formulierungsversuche mit Octylethercarboxylaten zeigten jedoch, daß die daraus hergestellten Reinigungslösungen zu starkem Schäumen neigten. Versuche, den Schaum durch Einsatz eines Blends mit dem besonders kurzkettigen Butylethercarboxylat einzudämmen, brachten nicht den erhofften Erfolg, da der Schaum nun zwar schneller zerfiel, die Initialschaumhöhe zum Zeitpunkt 0 aber nahezu unverändert blieb. Deshalb wurde im weiteren versucht, das Schäumverhalten durch Zusätze von Alkylpolyalkylenglycolethem bzw. von mit Alkylresten endständig verschlossenen Fettalkohol EO/PO-Addukten zu minimieren. Im Ergebnis zeigte sich, daß entweder bei Raumtemperatur klare Formulierungen erhalten wurden, deren Anwendungslösungen stark schäumen oder schwach schäumende Anwendungslösungen auf bei Raumtemperatur instabile Formulierungen zurückgeführt werden konnten, die nur durch erhebliche Zusätze an Cumolsulfonat oder Lösemittel, z.B. Ethylenglycolmonomethylether hinsichtlich ihres Lagerverhaltens zu stabilisieren waren.

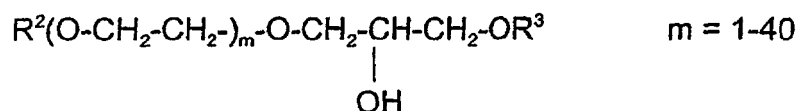
[0015] Überraschend wurde nun gefunden, daß sich schaumarme lagerstabile Formulierungen, die den eingangs erwähnten Anforderungen entsprechen, herstellen lassen, wenn die Mischungen wenigstens ein Ethercarboxylat, wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein N-Alkylpyrrolidon enthalten. Diese Zusammensetzung kann als Konzentrat vorliegen, welches in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung zur Anwendung kommen kann (Anwendungslösung).

[0016] Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Reinigungsmittel umfassend in wässriger Lösung als Konzentrat

(a) 0,1 - 30 Gew.-% wenigstens eines Ethercarboxylates der Formel I



(b) 0,1 - 40 Gew.-% wenigstens eines nichtionischen Tensids der Formel II



(c) 0,01 - 20 Gew.-% wenigstens eines N-Alkylpyrrolidons

worin

R¹ - einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 4-18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylalkylrest mit 10-18 Kohlenstoffatomen,

M - ein einwertiges, zweiwertiges, dreiwertiges Metallkation und/oder ein Proton (H⁺),

R² und R³ jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3-18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylalkylrest mit 10-18 Kohlenstoffatomen bedeuten,

das N-Alkylpyrrolidon einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist,

und die Gewichts%-Anteile auf die Gesamtmenge der wässrigen Lösung bezogen sind.

[0017] In einer besonderen Ausgestaltung ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung frei von schwer oder nicht abbaubaren Schaumdämpfern, wie insbesondere EO-PO-Blockpolymeren, Silikonderivaten und/oder Paraffinöl sowie Lösungsvermittlern, wie insbesondere Cumol- oder Xylolsulfonaten.

[0018] Die Ethercarboxylate der Formel I sind in dem erfindungsgemässen Reinigungsmittel vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration von 0,1-10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,1-7 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats enthalten.

[0019] Bei den ein-, zwei- und dreiwertigen Metallionen kann es sich beispielsweise um Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen handeln.

[0020] Vorzugsweise enthält der Alkylrest R¹ 4-13, insbesondere bevorzugt 4-10 Kohlenstoffatome. Bevorzugt nimmt k eine ganze Zahl zwischen 0 und 9 ein, besonders bevorzugt zwischen 5 und 9 ein.

[0021] Ein bevorzugtes Ethercarboxylat ist Natrium C₈-Alkylethercarboxylat (6 EO) (Natriumcapryleth(6)carboxylat).

[0022] Die nichtionischen Tenside der Formel II sind in dem erfindungsgemässen Mittel vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1-30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,1-15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, enthalten. Bevorzugt nimmt m eine ganze Zahl zwischen 3 und 20 ein.

[0023] Bei den besonders bevorzugten nichtionischen Tensiden handelt es sich um ein Octylethoxyat mit 6-10 EO, endständig verschlossen mit einem Octylglycerylether, wie es z.B. von der HACOBA AG (Basel) unter dem Handelsnamen Ethertensid TN 55 angeboten wird.

[0024] Die N-Alkylpyrrolidone sind in dem erfindungsgemässen Mittel vorzugsweise in einer Konzentration von 0,01-15 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Konzentration von 0,01-5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei N-Octylpyrrolidon, N-Decylpyrrolidon und N-Laurylpyrrolidon.

[0025] In einer bevorzugten Ausgestaltung umfaßt die wässrige Lösung insgesamt wenigstens 1,0 Gew.-% der Komponenten (a), (b) und (c), bezogen auf die Gesamtmenge der Lösung.

[0026] Der zu 100 Gew.-% fehlende Teil kann durch die nachfolgend erwähnten optionalen Komponenten und Wasser ergänzt werden.

[0027] So kann das Reinigungsmittel zusätzlich 0,1-30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-20 Gew.-% Komplexbildner und Wasserhärtestabilisatoren enthalten, wobei Salze organischer Säuren, z.B. Salze der Citronensäure, Glukonsäure, Nitritotriessigsäure, EDTA, Aminotriismethylenphosphonsäure, Hydroxyethandiphosphonsäure, Phosphonobutantricarbonsäure, aber auch Polymere, z.B. Polyacrylate, Polycarboxylate, Maleinsäure-/Acrylsäuecopolymerisate bzw. deren Mischungen zum Einsatz kommen können.

[0028] Weiterhin kann das Mittel bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% proteolytische Enzyme in Form ihrer handelsüblichen Lösungen enthalten, wobei dem erfindungsgemässen Mittel, sofern es Enzyme enthält, zur Enzymstabilisierung bis zu 50 Gew.-% einwertiger und/oder mehrwertiger Alkohole mit 2-6 Kohlenstoffatomen und 1-6 Hydroxylgruppen zugesetzt werden können. Bevorzugt sind dabei mehrwertige Alkohole, insbesondere Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol sowie Mischungen dieser Alkohole.

[0029] Außerdem kann das erfindungsgemässe Mittel bis zu 5 Gew.-% Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel,

Farbstoffe und Geruchskorrigenzien enthalten.

[0030] Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel noch bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis zu 5 Gew.-% weiterer nichtionischer Tenside enthalten, die nicht unter die Formel II fallen und die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkylalkoxylate, Alkylphenolalkoxylate, Alkylpolyglucoside, Alkyldimethylaminoxide, Alkylfettsäureamide und Amidethercarboxylate, wobei die endständigen Hydroxylgruppen der Alkylalkoxylate und Alkylphenolalkoxylate auch verethert sein können. Die Alkylgruppe weist dabei jeweils den für derartige Tenside üblichen Bereich von 6 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

[0031] Außerdem kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis zu 7 Gew.-% weiterer anionischer und/oder amphoterer Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Alkylsulfate, der Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkyl-C₆-C₁₈-arylsulfonate, Alkylbetaine, Alkyliminodipropionate, Alkylamidopropylbetaine, wobei als wesentliche Voraussetzung das Schaumverhalten des erfindungsgemässen Mittels sowie der Anwendungslösung durch die Zusätze nicht beeinträchtigt wird. Die Alkylgruppe weist dabei jeweils den für derartige Tenside üblichen Bereich von 6 bis 18, bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatome auf.

[0032] Aus anwendungstechnischen Gründen kann es in bestimmten Fällen wünschenswert sein, dem erfindungsgemässen Mittel bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 6 Gew.-% Ethylenglycolmonoalkylether, Diethylenglycolmonoalkylether, Propylenglycolmonoalkylether, Dipropylenglycolmonoalkylether bzw. deren Mischungen zuzusetzen, wobei der gesättigte lineare oder verzweigte Alkylrest 1-6 Kohlenstoffatome aufweist.

[0033] Der pH-Wert des Mittels wird auf die Werte zwischen 4,0 und 13,0, vorzugsweise zwischen 4,0 und 9,0 und im Falle einer enzymhaltigen Ausführung bevorzugt auf Werte zwischen 4,0 und 8,5 eingestellt. Die Regulierung des pH-Wertes erfolgt dabei zweckmäßigerweise mit Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und/oder organischen Alkanolaminen, z.B. Triethanolamin oder Triisopropanolamin bzw. mit den oben beschriebenen organischen Säuren.

[0034] Das Reinigungsmittel kann als das vorangehend beschriebene Konzentrat oder als wässrige oder wässrig/alkoholische Lösung (Anwendungslösung) eingesetzt werden. In der wässrig/alkoholischen Anwendungslösung wird bevorzugt ein Alkohol mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen eingesetzt.

[0035] Die Anwendungslösungen enthalten das Reinigungsmittel (Konzentrat) in einem Anteil von 0,1 bis 10 Vol.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Vol.-%.

[0036] Die erfindungsgemässen Reinigungsmittel und Anwendungslösungen können zur Reinigung von unbelebten Oberflächen, insbesondere von medizinischen Geräten, chirurgischem Instrumentarium, Anästhesiematerialien, starren und flexiblen Endoskopen eingesetzt werden. Besonders eignen sich die erfindungsgemässen Reinigungsmittel und Anwendungslösungen zur Reinigung von chirurgischem Instrumentarium, starren und flexiblen Endoskopen in Reinigungs- und Desinfektionsautomaten. Dabei kann nach dem Reinigungsschritt eine thermische oder chemisch-thermische Desinfektion mit den üblichen für diese Zwecke einsetzbaren Desinfektionsmitteln erfolgen. Die erfindungsgemässen Reinigungsmittel und die Anwendungslösungen können auch ohne weiteres zur Reinigung von anderen unbelebten Oberflächen verwendet werden, wie insbesondere zur Reinigung von Bettgestellen, Fußboden und Inventar sowie zur Steckbeckenreinigung.

[0037] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher beschrieben, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele:

[0038] In den nachfolgenden Beispielen wurden, wenn nichts anderes angegeben, Gewichtsteile zur Beschreibung der Zusammensetzung angegeben, was Gew.-% entspricht.

[0039] Die Oberflächenspannung wurde in einem dem Fachmann bekannten Verfahren unter Verwendung eines handelsüblichen Tensiometers der Firma Krüss mit einem Platin-Iridiumring bestimmt, wobei das Probegefäß thermostatiert wurde.

[0040] Die Schaumwerte wurden in einem Schwenkschäumttest ermittelt. Dazu wurde in einem 100 ml Messzylinder 50 ml Lösung vorgelegt, thermostatiert, 30 mal um 180°C gedreht und anschließend sofort das Schaumvolumen in ml abgelesen.

[0041] Es wurden 2 Rezepturen angesetzt. Dabei wurde Rezeptur 1 enzymfrei formuliert, während Rezeptur 2 enzymhaltig ist.

Rezepturbestandteil	Rezeptur 1	Rezeptur 2
C ₈ Alkylethercarbonsäure 6 EO	4,0	3,5
Ethertensid TN55	3,0	3,0
N-Dodecylpyrrolidon	0,5	1,0

EP 0 994 178 B1

(fortgesetzt)

5

10

Rezepturbestandteil	Rezeptur 1	Rezeptur 2
Citronensäure	7	2
Polyacrylat (z.B. Sokalan ^R Typen ex. BASF)	4	10
Triethanolamin	-	3
Enzymlösung (z.B. Savinase ^R 16.0 L ex. Novo Nordisk)	-	5
Propylenglycol	-	20
Gereinigtes Wasser	ad 100	ad 100

15

[0042] Der pH-Wert der erfindungsgemässen Rezepturen wurde jeweils mit Natronlauge und Citronensäure auf einen Wert von 6,0 eingestellt. Zusätzlich wurden die Rezepturen jeweils mit 0,1% Methylparaben konserviert, um sie gegen mikrobiellen Verderb zu schützen.

20

[0043] Um eine fundierte Aussage über die prinzipielle Eignung der erfindungsgemässen Rezepturen für die beabsichtigten Einsatzgebiete zu treffen, wurde eine Reihe von physikochemischen Parametern ermittelt, wobei zu Vergleichszwecken folgende beispielhafte Auswahl der im Handel erhältlichen Reinigungsmittel herangezogen wurde:

25

Produkt	Zusammensetzung gemäß Herstellerangabe
Handelsprodukt A	Nichtionische Tenside, Enzyme Glycole, Lösungsvermittler (gemäß EP-A-0 268 227)
Handelsprodukt B	Nichtionische Tenside, Komplexbildner, Salze organischer Säuren, lösungsvermittelnder Alkohol
Handelsprodukt C	Anionische Tenside, Enzyme, Salze organischer Säuren, lösungsvermittelnder Alkohol, Konservierungsmittel (gemäß DE-A-196 07 530)

30

[0044] Die Prüfungen wurden, sofern nicht anders beschrieben, mit den 0,5%igen Gebrauchslösungen durchgeführt.

[0045] Die ermittelten Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1

35

40

45

50

	Handelsprodukt A	Handelsprodukt B	Handelsprodukt C	Rezeptur 1	Rezeptur 2
Trübungspunkt (Konzentrat)	37°C	40°C	keiner	64°C	50°C
Oberflächenspannung (25°C) (Ringmethode)	32 mN/m	33 mN/m	50 mN/m	30 mN/m	31 mN/m
Initialschaumwerte					
ohne Belastung (10 ± 2°C)	60 ml	20 ml	13 ml	5 ml	9 ml
ohne Belastung (25 ± 2°C)	20 ml	5 ml	13 ml	6 ml	10 ml
mit 0,3% Albumin (25 ± 2°C)	10 ml	2 ml	70 ml	0 ml	2 ml
ohne Belastung (45 ± 2°C)	2 ml	2 ml	8 ml	2 ml	5 ml

55

[0046] Den Werten ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemässen Rezepturen 1 und 2 einen signifikant höheren Trübungspunkt aufweisen als die Handelsprodukte A und B. Diese Aussage ist nicht unwesentlich, wenn man bedenkt, daß in den wärmeren Klimazonen durchaus Temperaturen von 40°C und höher erreicht werden können. Demgegenüber besitzt Handelsprodukt C aufgrund seiner Zusammensetzung erwartungsgemäss keinen Trübungspunkt. Sobald die Temperatur der Anwendungslösungen 10°C und niedriger beträgt, zeigt sich eine signifikante Zunahme der Initialschaumhöhe im Fall der Handelsprodukte A und B, während im Fall der erfindungsgemässen Rezepturen 1 und 2 sowie des Handelsprodukts C die Schaumhöhe jeweils unverändert bleibt.

[0047] Unter Albuminbelastung treten die Nachteile des Handelsprodukts C zu Tage, es setzt eine ungewöhnlich starke Schaumbildung ein. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß rein anionische Formulierungen nicht uneingeschränkt für die maschinelle Instrumentenaufbereitung, speziell für die automatische Reinigung von Kanälen flexibler Endoskope geeignet sind, da die abgelösten proteinhaltigen Verschmutzungen selbst als Schaumbooster fungieren würden. Demgegenüber zeigen die erfindungsgemäßen Rezepturen 1 und 2 eine ausgeglichene niedrige Schaumbildung.

[0048] Die Reinigungsaktivität der erfindungsgemäßen Rezepturen wurde anhand eines plausiblen Versuchsmodells ermittelt. Dazu wurden Edelstahlschrauben mit gerinnungsfähigem Schafblut kontaminiert, 1 Stunde bei 30°C getrocknet und anschließend immer 3 kontaminierte Schrauben in ein jeweils mit 200 ml der betreffenden 0,5%igen Reinigerlösung befülltes Becherglas gegeben.

[0049] Während der Einwirkzeiten wurden die Reinigerlösungen jeweils mit gleicher Geschwindigkeit gerührt, um auf diese Weise eine definierte Turbulenz zu erreichen, ohne die Verschmutzung jedoch auf mechanischem Wege zu entfernen. Als Vergleichsmedium kam Wasser mit einer eingestellten Härte von 5° dH zum Einsatz, mit dieser Wasserqualität wurden auch die jeweiligen Reinigerlösungen hergestellt. Nach der Einwirkzeit wurden die gereinigten Schrauben entnommen. Der Reinigungseffekt wurde visuell anhand der an den Schrauben verbliebenen Restverschmutzung bestimmt und einem Bewertungssystem unterworfen. Die Note 1 steht für "vollständigen Reinigungserfolg" während die Note 5 "keine Reinigungswirkung" bedeutet. Die Versuche wurden dreimal wiederholt. Die Ergebnisse (Mittelwerte) sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Reinigungserfolg	Wasser	Handelsprodukt A	Handelsprodukt B	Handelsprodukt C	Rezeptur 1	Rezeptur 2
25°C						
5 min	4,3	2,9	3,7	3,6	1,6	1,8
15 min	3,9	2,2	3,4	3,4	1,0	1,2
45°C						
5 min	4,5	2,6	4,1	3,8	2,0	1,7
15 min	4,3	1,6	3,5	3,1	1,0	1,0

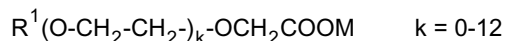
[0050] Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich die erfindungsgemäßen Rezepturen durch eine von der Temperatur unabhängige gleichbleibend niedrige Schaumbildung bei besonders niedriger Oberflächenspannung, einen hohen Trübungspunkt und ein besonders gutes Reinigungsvermögen auszeichnen. In weiteren Versuchen wurde die gute Materialverträglichkeit gegenüber Instrumentenstahl, eloxiertem Aluminium, Kupfer, Messing sowie flexiblen Materialien wie Neopren, Weich-PVC, Polyethylen, Gummi, Silikonelastomeren und Latex ermittelt. Versuche zur maschinellen Aufbereitung von marktüblichen Gastroskopen in verschiedenen Reinigungs- und Desinfektionsautomaten bestätigen die vorteilhafte Eignung der erfindungsgemäßen Mittel für den beschriebenen Anwendungszweck.

[0051] Als bemerkenswert stellte sich die gute Verträglichkeit einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels gegenüber Acrylglas heraus, wobei das Acrylglas in mehreren Reinigungszyklen bei einer Temperatur von 60°C aufbereitet wurde.

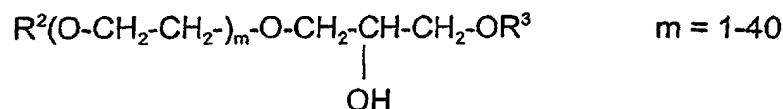
Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, umfassend in wässriger Lösung

(a) 0,1 - 30 Gew.-% wenigstens eines Ethercarboxylates der Formel I



(b) 0,1 - 40 Gew.-% wenigstens eines nichtionischen Tensids der Formel II



5

(c) 0,01 - 20 Gew.-% wenigstens eines N-Alkylpyrrolidons

worin

- 10 R¹ - einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 4-18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylalkylrest mit 10-18 Kohlenstoffatomen,
M - ein einwertiges, zweiwertiges, dreiwertiges Metallkation und/oder ein Proton (H⁺),
R² und R³ jeweils einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 3-18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylalkylrest mit 10-18 Kohlenstoffatomen bedeuten,
15 das N-Alkylpyrrolidon einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen aufweist,
und die Gewichts%-Anteile auf die Gesamtmenge der wässrigen Lösung bezogen sind.
- 20 **2.** Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die wässrige Lösung insgesamt wenigstens 1 Gew.-% der Komponenten (a), (b) und (c) umfaßt.
- 3.** Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich 0,1-30 Gew.-% Komplexbildner und Wasserhärtestabilisatoren enthält.
- 25 **4.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich bis zu 20 Gew.-% proteolytische Enzyme enthält.
- 5.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in einer enzymhaltigen Ausführung zusätzlich bis zu 50 Gew.-% einwertiger und/oder mehrwertiger Alkohole mit 2-6 Kohlenstoffatomen und 1-6 Hydroxylgruppen enthält.
- 30 **6.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich bis zu 5 Gew.-% Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Geruchskorrigenzien und Farbstoffe enthält.
- 7.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich bis zu 30 Gew.-% nichtionischer Tenside enthält, die nicht aus der durch Formel II definierten Gruppe ausgewählt sind.
- 8.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7, **dadurch gekennzeichnet, daß** es zusätzlich bis zu 20 Gew.-% anionischer, nicht unter die Formel I fallende und/oder amphoterer Tenside enthält.
- 40 **9.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es in einer enzymhaltigen Ausführung zusätzlich bis zu 10 Gew.-% Ethylenglycolmonoalkylether, Diethylenglycolmonoalkylether, Propylenglycolmonoalkylether, Dipropylenglycolmonoalkylether bzw. deren Mischungen enthält, wobei der gesättigte lineare oder verzweigte Alkylrest 1-6 Kohlenstoffatome aufweist.
- 45 **10.** Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-9, **dadurch gekennzeichnet, daß** es einen pH-Wert von 4,0-13,0, im Falle einer enzymhaltigen Ausführung einen pH-Wert von 4,0-8,5 aufweist.
- 11.** Anwendungslösung umfassend das Reinigungsmittel wie in irgendeinem der Ansprüche 1-10 definiert in wässriger oder wässrig/alkoholischer Lösung.
- 50 **12.** Anwendungslösung gemäß Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** in der wässrig/alkoholischen Lösung ein einwertiger Alkohol mit zwei oder drei Kohlenstoffatomen eingesetzt wird.
- 13.** Verwendung des Reinigungsmittels gemäß irgendeinem der Ansprüche 1-10 und der Anwendungslösung gemäß irgendeinem der Ansprüche 11 oder 12 zur Reinigung von medizinischen Geräten, chirurgischem Instrumentarium, Anästhesiematerialien, starren und flexiblen Endoskopen.
- 55

14. Verwendung gemäß Anspruch 13 zur Reinigung von chirurgischem Instrumentarium, starren und flexiblen Endoskopen in Reinigungs- und Desinfektionsautomaten.

5 15. Verwendung gemäß Anspruch 14 zur Reinigung von chirurgischem Instrumentarium, starren und flexiblen Endoskopen in Reinigungs- und Desinfektionsautomaten, wobei nach dem Reinigungsschritt eine thermische oder chemisch-thermische Desinfektion mit den üblichen für diese Zwecke einsetzbaren Desinfektionsmitteln erfolgen kann.

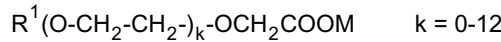
10 16. Verwendung gemäß irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15 bei einer Anwendungstemperatur zwischen 5°C und 95°C.

15 17. Verwendung des Reinigungsmittels gemäß irgendeinem der Ansprüche 1-10 und seiner gebrauchsfertigen Anwendungslösung gemäß den Ansprüchen 11 oder 12 zur Reinigung von Bettgestellen, Fußböden, Inventar und weiteren unbelebten Oberflächen.

Claims

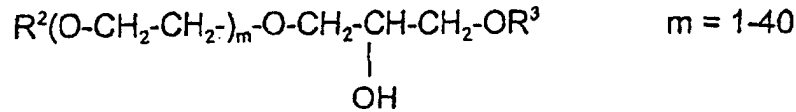
20 1. A cleaning agent, comprising in an aqueous solution:

(a) from 0.1 to 30% by weight of at least one ether carboxylate of formula I:



25

(b) from 0.1 to 40% by weight of at least one non-ionic surfactant of formula II:



30

(c) from 0.01 to 20% by weight of at least one N-alkylpyrrolidone;

35

wherein

R¹ represents a saturated or unsaturated, linear or branched alkyl residue with from 4 to 18 carbon atoms or a phenylalkyl residue with from 10 to 18 carbon atoms;

M represents a monovalent, divalent, trivalent metal cation and/or a proton (H⁺);

40

R² and R³ respectively represent a saturated or unsaturated, linear or branched alkyl residue with from 3 to 18 carbon atoms or a phenylalkyl residue with from 10 to 18 carbon atoms;

the N-alkylpyrrolidone comprises a saturated or unsaturated, linear or branched alkyl residue with from 6 to 18 carbon atoms; and

the weight percents are based on the total quantity of the aqueous solution.

45

2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** said aqueous solution comprises at least 1% by weight of the total of components (a), (b) and (c).

50 3. The cleaning agent according to claim 1 or 2, **characterized by** additionally containing from 0.1 to 30% by weight of complexing agents and water hardness stabilizers.

4. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 3, **characterized by** additionally containing up to 20% by weight of proteolytic enzymes.

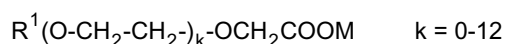
55 5. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 4, **characterized by** additionally containing, in an enzyme-containing embodiment, up to 50% by weight of monohydric and/or polyhydric alcohols comprising from 2 to 6 carbon atoms and from 1 to 6 hydroxy groups.

6. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 5, **characterized by** additionally containing up to 5% by weight of corrosion inhibitors, preservatives, odor corrigents and colorants.
7. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 6, **characterized by** additionally containing up to 30% by weight of non-ionic surfactants which are not selected from the group defined by formula II.
8. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 7, **characterized by** additionally containing up to 20% by weight of anionic surfactants not covered by formula I and/or amphoteric surfactants.
9. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 8, **characterized by** additionally containing, in an enzyme-containing embodiment, up to 10% by weight of ethylene glycol monoalkyl ether, diethylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol monoalkyl ether, dipropylene glycol monoalkyl ether' or their mixtures, said saturated linear or branched alkyl residue containing from 1 to 6 carbon atoms.
10. The cleaning agent according to one or more of claims 1 to 9, **characterized by** having a pH value of from 4.0 to 13.0, and in the case of an enzyme-containing embodiment, from 4.0 to 8.5.
11. An application solution comprising the cleaning agent as defined in any of claims 1 to 10 in an aqueous or aqueous/alcoholic solution.
12. The application solution according to claim 11, **characterized in that** a monohydric alcohol containing two or three carbon atoms is employed in said aqueous/alcoholic solution.
13. Use of the cleaning agent according to any of claims 1 to 10 and of the application solution according to either of claims 11 or 12 for the cleaning of medical devices, surgical instruments, anesthesia materials, rigid and flexible endoscopes.
14. The use according to claim 13 for the cleaning of surgical instruments, rigid and flexible endoscopes in automatic cleaning and disinfection devices.
15. The use according to claim 14 for the cleaning of surgical instruments, rigid and flexible endoscopes in automatic cleaning and disinfection devices, wherein a thermal or chemical-thermal disinfection may be performed after the cleaning step with the usual disinfectants employed for this purpose.
16. The use according to any of claims 13 to 15 at an application temperature of between 5 °C and 95 °C.
17. Use of the cleaning agent according to any of claims 1 to 10 and its ready-to-use application solution according to claims 11 or 12 for the cleaning of beds, floors, inventory and other non-living surfaces.

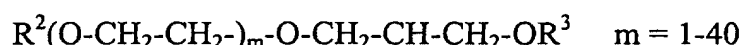
Revendications

1. Agent nettoyant, comprenant, en solution aqueuse

(a) 0,1 à 30 % en poids d'au moins un éthercarboxylate de formule I



(b) 0,1 à 40 % en poids d'au moins un tensioactif non ionique de formule II



(c) 0,01 à 20 % en poids d'au moins une N-alkylpyrrolidone

où

R¹ est un radical alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant 4 à 18 atomes de carbone, ou un radical phénylalkyle comportant 10 à 18 atomes de carbone,

M est un cation métallique monovalent, divalent ou trivalent et/ou un proton (H⁺),

R² et R³ représentent respectivement un radical alkyle, saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant 3 à 18 atomes de carbone, ou un radical phénylalkyle comportant 10 à 18 atomes de carbone,

la N-alkylpyrrolidone présente un radical alkyle saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, comportant 6 à 18 atomes de carbone,

et les fractions en poids étant rapportées à la quantité totale de la solution aqueuse.

2. Agent nettoyant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse comprend au total au moins 1 % en poids des composants (a), (b) et (c).
3. Agent nettoyant selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre 0,1 à 30 % en poids d'agents complexants et d'agents de stabilisation de la dureté de l'eau.
4. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre jusqu'à 20 % en poids d'enzymes protéolytiques.
5. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre, dans une forme de réalisation contenant des enzymes, jusqu'à 50 % en poids d'alcools monovalents et/ou polyvalents comportant 2 à 6 atomes de carbone et 1 à 6 groupes hydroxyle.
6. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre jusqu'à 5 % en poids d'inhibiteurs de corrosion, d'agents de conservation, de correcteurs d'odeurs et de colorants.
7. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre jusqu'à 30 % en poids de tensioactifs non ioniques qui ne sont pas sélectionnés dans le groupe défini par la formule II.
8. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre jusqu'à 20 % en poids de tensioactifs anioniques n'entrant pas dans le cadre de la formule I et/ou de tensioactifs amphotères.
9. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** contient en outre, dans une forme de réalisation contenant des enzymes, jusqu'à 10 % en poids de monoalkyléther d'éthylèneglycol, de monoalkyléther de diéthylèneglycol, de monoalkyléther de propylèneglycol, de monoalkyléther de dipropylèneglycol ou de leurs mélanges, le radical alkyle saturé, linéaire ou ramifié, présentant 1 à 6 atomes de carbone.
10. Agent nettoyant selon une ou plusieurs des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'il** présente une valeur de pH comprise entre 4,0 et 13,0, et dans le cas d'une forme de réalisation contenant des enzymes, une valeur de pH comprise entre 4,0 et 8,5.
11. Solution d'application contenant l'agent nettoyant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10 en solution aqueuse ou aqueuse/alcoolique.
12. Solution d'application selon la revendication 11, **caractérisée en ce qu'on** utilise dans la solution aqueuse/alcoolique un alcool monovalent comportant deux ou trois atomes de carbone.
13. Utilisation de l'agent nettoyant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et de la solution d'application selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12 pour nettoyer des appareils médicaux, des instruments chirurgicaux, des matériaux anesthésiants, des endoscopes rigides et flexibles.
14. Utilisation selon la revendication 13 pour nettoyer des instruments chirurgicaux, des endoscopes rigides et flexibles dans des automates de nettoyage et de désinfection.
15. Utilisation selon la revendication 14 pour nettoyer des instruments chirurgicaux, des endoscopes fixes et flexibles dans des automates de nettoyage et de désinfection, où, après l'étape de nettoyage peut être effectuée une désinfection thermique ou chimico-thermique avec les agents désinfectants usuels pouvant être utilisés à cette fin.

EP 0 994 178 B1

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 à une température d'application comprise entre 5°C et 95 °C.

5 **17.** Utilisation de l'agent nettoyant selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et de sa solution d'application prête à l'emploi selon les revendications 11 ou 12 pour nettoyer des bâtis de lits, des planchers, du mobilier et d'autres surfaces inanimées.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55