(11) **EP 1 178 106 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(21) Anmeldenummer: 01117825.8

(22) Anmeldetag: 21.07.2001

(51) Int CI.7: **C11D 1/62**, C11D 1/65, C11D 1/835, C11D 1/86, C11D 1/94

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.08.2000 DE 10038198

(71) Anmelder: Goldschmidt AG 45127 Essen (DE) (72) Erfinder:

- Müller, Felix, Dr.
 42555 Velbert (DE)
- Peggau, Jörg 45357 Essen (DE)
- Armstrong, Helen
 Callands, Warrington, WA5 5TG (GB)
- (54) Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für raue, insbesondere profilierte Fliesen und Platten

(57) Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für raue, insbesondere profilierte Fliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üb-

lichen Hilfs- und Zusatzstoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

Beschreibung

15

20

30

35

45

50

[0001] Gegenstand der Erfindung sind wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für raue, insbesondere profilierte Steinzeugfliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, oder amphoteren Tensiden, welche als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

[0002] Aus optischen und hygienischen Gründen werden sowohl in gewerblich genutzten als auch in öffentlichen Gebäuden und Einkaufszentren die Arbeitsbereiche, Verkehrswege und Treppen zunehmend mit Natur- und Steinzeug-Fliesen und Platten ausgelegt.

[0003] Zur Vermeidung von Unfällen durch Stolpern und Rutschen müssen diese Fußbodenbeläge gewisse Anforderungen hinsichtlich ihrer Trittsicherheit erfüllen, so müssen sie gemäß den gesetzlichen Vorgaben (Richtlinien der Arbeitsstättenverordnung) eben, rutschhemmend und leicht zu reinigen sein.

[0004] Der Begriff Steinzeug steht für hart gebrannte Fliesen und Platten, welche mit oder ohne eingebrannter keramischer Oberflächenvergütung, glasiert oder unglasiert sein können. Gemäß DIN-Norm erfolgt eine Unterteilung über Wasseraufnahmevermögen und Fertigungsart. Die DIN EN 176 definiert Steinzeugfliesen und Feinsteinzeugfliesen.

[0005] Für die Rutschsicherheit ist jedoch die Oberflächenrauhigkeit entscheidend. Daher werden in den Merkblättern der Berufsgenossenschaft (ZH 1/571) bzw. der Gemeindeunfallversicherer (GUV 26.17; 26.18) für die diversen Anwendungsbereiche genau bestimmte Rutschhemmklassen (R-Klasse) vorgegeben, wobei höhere R-Werte für eine stärkere Rutschhemmung stehen.

[0006] Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN 51 130 im Versuch an der schiefen Ebene und wird in Neigungswinkelbereichen angegeben: R 9 = 3° - 10° Neigungswinkel; R 10 = 10° - 19° Neigungswinkel; R 11 = 19° - 27° Neigungswinkel; R 12 = 27° - 35° Neigungswinkel; R 13 = 35° Neigungswinkel.

[0007] Zusätzlich wird für profilierte Platten und Fliesen auch der Verdrängungsraum (V) entsprechend DIN 51 130 angegeben. Der Verdrängungsraum gibt das Volumen zwischen der oberen Gehebene und der unteren Entwässerungsebene an. Er liegt zwischen V 4 (= 4 cm³/dm²) und V 10 (= 10 cm³/dm²).

[0008] Für Bereiche mit erhöhtem Ausrutschrisiko, das sind Bereiche in denen Fußböden und Treppenstufen mit reibungsmindernden, und/oder gleitfördernden Medien wie Wasser, Abfallresten, stärkehaltigen Rückständen, tierischen und pflanzlichen Fetten oder Ölen, mineralischen Fetten oder Ölen, Seifen, Pigmentschmutz, Gummiabrieb, Silikonen in Kontakt kommen, sind die Bewertungsgruppen > R 10, insbesondere R 12 und R 13 angebracht.

[0009] Fliesen und Platten gelten im allgemeinen als pflegeleicht und reinigungsfreundlich. Dies gilt uneingeschränkt für ebene, glatte und harte Untergründe der R-Klassen 9 bis 11. Mit steigender R-Klasse werden die Oberflächen jedoch zunehmend rauer. Problematisch gelten feinraue Untergründe der Klasse R 12 und insbesondere profilierte Fliesen und Platten der Klassen R 12 bis 13 und V 8 bis 10, sogenannte Feinsteinzeugfliesen/-platten.

[0010] Der Reinigungsaufwand vergrößert sich bei zunehmender Rauhigkeit/Unebenheit des Untergrundes erheblich, insbesondere wenn aufgrund von Porösizität zusätzliche Oberflächenvergrößerung gegeben ist.

[0011] Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gemangelt, neben speziellen mechanisch wirkenden Reinigungsmaschinen auch neue Reinigungsverfahren zu entwickeln und zusätzlich durch universell anwendbaren Allzweckreiniger insbesondere genau auf den jeweiligen Bodenbelagstyp und Verschmutzungsart abgestimmte Reinigungsmittel den Reinigungsaufwand zu minimieren und den Reinigungseffekt zu optimieren.

[0012] Handelsübliche Reinigungsmittel für die manuelle und maschinelle Reinigung sind in der Regel komplexe Mischungen aus anionischen, nichtionischen und amphoteren/zwitterionischen Tensiden, welche übliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Alkalien, Komplexbildner, Lösungsvermittler, Chlorbleichlaugezusatz und gegebenenfalls milde Scheuermittel enthalten. Sie kommen in Konzentrationen von ca. 0,5 bis 10 Gew.-% zur Anwendung.

[0013] In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass auch bei großer mechanischer Unterstützung durch Einsatz von Mikrofaserpads, Schrubber, oder Hochdruckgeräten, Scheuersaug- oder Bürstenwalzen und zusätzlichen intensiven Nachspülgang mit Wasser bei den problematischen Untergründen aus Feinsteinzeug der Schmutz oftmals nicht vollständig im ersten Arbeitsgang entfernt werden konnte. Zusätzliche Reinigungsgänge waren erforderlich.

[0014] Abgesehen von dem erheblichen personellen, maschinellen Mehraufwand und zusätzlicher Umweltbelastung durch Reinigungsmittel wird durch die Abrasivwirkung der mechanischen Belastung die Trittsicherung des Bodenbelages schneller gemindert.

[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Nachteile der bekannten handelsüblichen Reinigungsmittel zu überwinden und verbesserte Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, welche bei gleichen oder verminderten Anwendungskonzentrationen eine zuverlässige Reinigung von rauen und profilierten Fliesen und Platten, sogenanntem Feinsteinzeug, gewährleisten.

⁵⁵ **[0016]** Diese Aufgabe wird gelöst durch Reinigungsmittel auf Basis von Tensiden, welche als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für raue, insbesondere profilierte Fliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenen-

falls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wässrige Reinigungsmittelkonzentrate, welche, bezogen auf die Gesamtmischung, außer Wasser im wesentlichen

0,1 bis 10, insbesondere 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines anionischen Tensids, gegebenenfalls

0,0 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-Teile mindestens eines nichtionischen Tensids, gegebenenfalls

0,0 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Gew.-Teile mindestens eines amphoteren/zwitterionischen Tensids und gegebenenfalls

0,1 bis 10 Gew.-Teile üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelkonzentrate

0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-Teile alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel

$$[R^{1}, R^{2}, R^{3}, R^{4}N]^{+}X^{-}$$

mit der Bedeutung

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

R1 = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen,

 $R^2 = -(CH_2CHR^5O)_n-R^6 \text{ mit } R^5 = H, -CH_3, -C_2H_5; R^6 = H, -CH_3, -C_2H_5 -C_3H_7 \text{ oder } -C_4H_9 \text{ und } n = 1 \text{ bis } 25, \text{ insbesondere 2 bis } 15,$

 $R^3 = R^1 \text{ oder } R^2$,

 $R^4 = -CH_3 \text{ oder } -C_2H_5 \text{ und}$

X⁻ = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

als Reinigungsverstärker enthalten.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wässrigen Reinigungsmittelkonzentrate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen.

[0020] Weitere Gegenstände der Erfindung sind gekennzeichnet durch die Ansprüche.

[0021] Die wässrigen Reinigungsmittelkonzentrate gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, bezogen auf die Gesamtmischung, Wasser im Bereich von ca. 45 bis ca. 95 Gew.-Teile, vorzugsweise ca. 70 bis ca. 90 Gew.-Teile. Sie können im Anwendungsfall mit zusätzlichem Wasser auf die jeweils gewünschte bzw. übliche oder erforderliche Anwendungskonzentration von ca. 0,5 Gew.-Teile bis ca. 10 Gew.-Teile verdünnt werden.

[0022] Die erfindungsgemäß mitverwendeten Reinigungsverstärker sind alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel

$$[R^1, R^2, R^3, R^4N]^+X^-$$

mit der Bedeutung

R¹ = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,

 $R^2 = -(CH_2CHR^5O)_n-R^6$ mit $R^5 = H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$; $R^6 = H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$ oder $-C_4H_9$ und n = 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15,

 $R^3 = R^1 \text{ oder } R^2$,

 $R^4 = -CH_3 \text{ oder } -C_2H_5 \text{ und}$

X⁻ = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verbindungen mit R¹ auf Basis von Fettaminen, hergestellt nach den bekannten Verfahren durch Umsetzung von natürlichen Fettsäuren mit Ammoniak und anschließender Hydrierung, eingesetzt.

[0024] Als Fettsäuren kommen hier insbesondere Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Talgfettsäure in Betracht, welche eine Kettenverteilung von ca. 6 bis ca. 20, hauptsächlich ca. 8 bis ca. 18, C-Atomen aufweisen und sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können. Durch die bekannten Verfahren können die Doppelbindungen ganz oder teilweise hydriert werden, so dass die Jodzahlen im Bereich von ca. 0 bis ca. 50, insbesondere im Bereich von ca. 15 bis ca. 40 liegen.

[0025] Als Alkoxilierungsmittel kommen Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid allein oder als Copolymere mit sowohl statistischer als auch blockweiser Verteilung in Betracht. Der Alkoxilierungsgrad wird mitbestimmt durch die angestrebte Hydrophilie der Verbindung. Er liegt im Mittel zwischen 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15. Im Falle R³ = R² gilt dieser Wert für beide Reste zusammen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind ethoxilierte Verbindungen mit einem Alkoxilierungsgrad um ca. 5 bis 10.

[0026] Verbindungen dieser Art sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von den Firmen Goldschmidt Rewo und Goldschmidt Chemical Corporation unter den Markennamen REWOQUAT® oder ADOGEN® angeboten, wie REWOQUAT® CPEM oder ADOGEN® 66.

[0027] Diese Verbindungen werden Reinigungsformulierungen bestehend aus Mischungen ein oder mehrerer Tenside aus der Gruppe anionischer, nichtionischer, amphoterer Verbindungen und gegebenenfalls üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe wie Alkalien, Komplexbildner, Lösungsvermittler, Chlorbleichlaugezusatz und milden Scheuermitteln in Mengen von ca. 0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-Teile zugesetzt.

[0028] Überraschenderweise zeigen die kationischen Reinigungsverstärker in Anwesenheit von anionischen Verbindungen nicht die Tendenz, unlösliche Komplexe zu bilden und auszufallen.

[0029] Sie verbessern nicht die Werte eines einzelnen technischen Effektes zu Lasten der anderen Eigenschaften sondern heben insgesamt das allgemeine Niveau:

- Besseres Spreiten auf porösen Oberflächen, z.B. Feinsteinzeugfliesen: (optimiertes Benetzungsverhalten führt gerade auf porösen Oberflächen - hier entspricht die reale Oberfläche einem Vielfachen der eigentlichen Grundfläche - zu einem besseren Ablösverhalten des Schmutzes. Auch die Schattenbereiche der rutschhemmenden Erhöhungen werden ausreichend benetzt und gereinigt.)
- Besseres Kalkseifendispergiervermögen (optimiertes Dispergiervermögen: für anorganische nichtlösliche Verschmutzungen verhindert das Absetzen solcher Verschmutzungen. Dies ist besonders wichtig auf porösen Oberflächen, da diese Rückstände sonst nicht entfernt werden können).
- Besseres Emulgiervermögen für einfache kostengünstige Tensidsysteme: (optimierte Emulgierfähigkeit, da das gesamte Öl kontinuierlich in der Emulsion vorliegt. Bei dem Absetzen von Wasser kommt es nicht zu einer Wiederanschmutzung durch eine brechende Emulsion). Um die rutschhemmenden Eigenschaften nicht zu reduzieren ist es hier besonders wichtig alle Rückstände vollständig zu entfernen, damit sich die benötigten Poren nicht zusetzen.

[0030] Die erfindungsgemäß mitverwendbaren oberflächenaktiven Verbindungen sind die auf diesem Gebiet üblichen anionischen, nichtionischen, amphoteren/zwitterionischen Tenside zur Herstellung von Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie.

[0031] Die Verbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden und sind beispielsweise anionische, nichtionische und amphotere Tenside wie Alkali-, Ammonium- oder Magnesium-Alkylsulfate bzw. Alkylethersulfate, sekundäre Alkansulfonate, Alkali-α-Olefinsulfonate, Sulfosuccinate, Acylisethionate, Sarkoside, Tauride, Alkylpolyglukoside, Ethercitrate, Carboxylate, Ethercarboxylate, Alkylamidethersulfate, sowie Ethoxilate von Fettalkoholen, Glyceriden, Ölen, Fettsäuren aber auch Fettsäureestern, Aminoxide, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Propionate, Glycinate, Acetate und Sulfobetaine und Natrium-, Kalium- oder Triethanolaminseife.

[0032] Die auf diesem Gebiet einsetzbaren und üblichen bzw. möglichen Verbindungen der einzelnen Gruppen gehören zum Allgemeinwissen des Fachmanns und können außerdem bei Bedarf in der einschlägigen Fachliteratur sowie in den Rezepturempfehlungen der Hersteller der jeweiligen Tensidklassen nachgelesen werden.

Ausführungsbeispiele

A. Testprodukte

50 Verwendete Reinigungsverstärker

[0033]

15

20

25

30

35

40

45

55

Versuchsprodukt 1
REWOQUAT® CPEM Coco Pentaethoxy Methylammonium Methosulfate
Versuchsprodukt 2
ADOGEN® 66 Ethyl-Bis (Polyethoxy Ethanol) Tallow Ammonium Ethosulfate
Versuchsprodukt 3

Capryl Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid

Versuchsprodukt 4

Capryl Bis-Polyethoxy Methylammonium Ethosulfate

Versuchsprodukt 5

Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid

Versuchsprodukt 6

Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Methosulfate

Versuchsprodukt 7

Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Ethosulfate

10 Versuchsprodukt 8

Coco Pentaethoxy Methylammonium Ethosulfate

Versuchsprodukt 9

Tallow Bis-Polyethoxy Methylammonium Methosulfate

Versuchsprodukt 10

15 REWOQUAT® CQ 100 Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid (and) Fettalkoholethoxylate

Verwendete Feinsteinzeugfliesen

[0034]

20

25

30

35

40

45

50

5

Helle Feinsteinzeugfliesen Art-Nr: 2292,

Güteklasse: R 13 V 10, Hersteller Villeroy & Boch AG Fliesen mit verschiedener Testoberfläche:

Testoberfläche Steinzeug A:



Testoberfläche Steinzeug B:



Testoberfläche Steinzeug C:



Reinigungsmittel

[0035] Zusammensetzung handelsüblicher Reinigungsmittel

		Tenside			Builder								
	Nichtionische	Anionische Amphotere		Alkalien	KomplexBildner	Alkohole	pH-Wert						
Α	5-15 %	< 5	5 %	+	+		13						
В	5-15 %	< 5	5 %	+		+	11						
С	5-15 %			+			11						
+	+ = vorhanden												

Basisreinigungsmittel

[0036]

1	_		

10

15

Versuchsprodukt D (Basis D)	Gew%
TEGOTENS EC 11 (Decylethoxylat, endverschlossen)	10
REWOPOL D 510 (Natriumisoctylsulfat)	9
Na-Stearat	1,2
TEGOTENS DO (Decaminoxid)	4,35
Triethanolamin	2,0
IDS (30 %, Natriumiminosuccinat)	0,9
Wasser	

20

25

30

 Versuchsprodukt E (Basis E)
 Gew.-%

 REWOPOL D 510 (Natriumisooctylsulfat)
 4,8

 REWOPOL SBDO 75 (Diisooctylsulfosuccinat)
 0,9

 Na Phosphonat DTPMP
 0,32

[0037] Typische Gebrauchsverdünnungen der Bodenreiniger

Wasser

35	

40

45

50

Α	3,0 %	Besonders für professionelle Feinsteinzeugreinigung
В	0,9 %	Normaler Haushalts Allzweck-Bodenreiniger
С	0,9 %	Normaler Haushalts Allzweck-Bodenreiniger
Basis D	0,3 %	Hochkonzentriertier Bodenreiniger
Basis E	1,2 %	Bodenreiniger mit Basistensiden

Anwendungstechnische Überprüfung

1.1 Spreitungstest

[0038] Die Reinigungslösung wurde mit Leitungswasser, der Stadt Essen (Wasserhärte < 10), auf die jeweilige Anwendungskonzentration verdünnt. Für den Test wurde die Pipettenspitze (Fa. Rainin (2,5 ml) EPD 2) 0.3 mm über die Fliese positioniert.

[0039] Die Feinsteinzeugfliesen wurden zuerst in der Geschirrspülmaschine bei 70°C ohne Tensid gewaschen.

[0040] Für den Spreitungstest wurde 0,05 ml Reiniger-Anwendungslösung auf die Fliese pipettiert.

[0041] Nach 60 Sekunden wurde die Spreitfläche in Länge und Breite mit einer Schieblehre bestimmt. Zur Fehlerkorrektur wurde jede Lösung mindestens fünfmal wiederholt. Die Fläche des Tropfens wird berechnet durch die Formel für eine Ellipse.

55

Berechnung:

Benetzungsfläche = p \cdot Höhe \cdot Breite

[0042] Die Eigenschaften der Basislösung werden als Blindwert betrachtet. Nach Zugabe der Reinigungsverstärker wird im Verhältnis zu dem Blindwert verglichen.

Tabelle 1 -

Spreitungseigenschaften von Handelsprodukten Durchmesser des Tropfens (0,05 ml) auf Feinsteinzeugfliesen											
	Original	+ 1 % REWOQUAT CPEM	+ 1 % ADOGEN 66								
A in 3,0 %-iger Lösung	5,2 cm ²	52,8 cm ²	32,1 cm ²								
Zuwachs [%]		1023 %	622 %								
B in 0,9 %-iger Lösung	55,2 cm ²	57,9 cm ²	55,7 cm ²								
Zuwachs [%]		105 %	101 %								
C in 0,9 %-iger Lösung	70,2 cm ²	78,7 cm ²	79,5 cm ²								
Zuwachs [%]		112 %	113 %								

Tabelle 2 - Spreitungseigenschaften von

Vergleichsrezepturen

Durchmesser des Tropfens (0,05 ml) auf
Feinsteinzeugfliesen

Tabelle 2a - Steinzeugoberfläche A

Basis Reiniger D in 0,3%-iger Lösung

	Benetzte Fläche cm²	Zuwachs
Basis Original	3,3	-
+ 1 % Versuchsprodukt 1	26,1	797
+ 1 % Versuchsprodukt 2	18,2	558
+ 2 % Versuchsprodukt 1	16,2	495
+ 2 % Versuchsprodukt 2	12,2	402
+ 2 % Versuchsprodukt 3	9,6	291
+ 2 % Versuchsprodukt 4	7,8	236
+ 2 % Versuchsprodukt 5	16,9	512
+ 2 % Versuchsprodukt 6	7,5	228
+ 2 % Versuchsprodukt 7	7,1	215
+ 2 % Versuchsprodukt 8	16,3	494
+ 2 % Versuchsprodukt 9	8,0	242
+ 2 % Versuchsprodukt 10	7,6	230

Tabelle 2b - Steinzeugoberfläche B

Basis Reiniger D in 0,6%-iger Lösung

Benetzte Zuwachs Fläche [웅] CM² 11,4 Basis Original + 2 % Versuchsprodukt 1 11,4 100 + 2 % Versuchsprodukt 2 13,3 117 167 + 2 % Versuchsprodukt 3 19,0 30,4 267 + 2 % Versuchsprodukt 4 14,3 125 + 2 % Versuchsprodukt 5 + 2 % Versuchsprodukt 6 21,8 191 35,6 + 2 % Versuchsprodukt 7 312 29,8 + 2 % Versuchsprodukt 8 261 + 2 % Versuchsprodukt 9 155 17,7 + 2 % Versuchsprodukt 10 37,5 329

Tabelle 2c - Steinzeugoberfläche A

Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung

	Benetzte	Zuwachs
	Fläche	[%]
	CM ²	
Basis Original	3,5	<u></u>
+ 1 % Versuchsprodukt 1	12,0	347
+ 1 % Versuchsprodukt 2	12,3	358
+ 2 % Versuchsprodukt 1	13,3	386
+ 2 % Versuchsprodukt 2	14,3	415

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2d - Steinzeugoberfläche B

Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung

	Benetzte Fläche	Zuwachs
	Cm ²	
Basis Original	9,0	_
+ 2 % Versuchsprodukt 3	123,5	1372
+ 2 % Versuchsprodukt 4	104,9	1166
+ 2 % Versuchsprodukt 5	115,3	1281
+ 2 % Versuchsprodukt 6	111,8	1242
+ 2 % Versuchsprodukt 7	113,0	1255
+ 2 % Versuchsprodukt 8	52,4	583
+ 2 % Versuchsprodukt 9	103,0	1144

Tabelle 2e - Steinzeugoberfläche C

Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung

	Benetzte	Zuwachs
	Fläche	[%]
	Cm²	
Basis Original	13,4	
+ 2 % Versuchsprodukt 3	41,9	312
+ 2 % Versuchsprodukt 4	28,0	209
+ 2 % Versuchsprodukt 5	44,2	330
+ 2 % Versuchsprodukt 6	45,8	342
+ 2 % Versuchsprodukt 7	48,7	363
+ 2 % Versuchsprodukt 8	20,2	150
+ 2 % Versuchsprodukt 9	32,5	242

1.2 Kalkseifendispergiervermögen

[0043] Test in Anlehnung an die Veröffentlichung von: Lime Soap Dispersion Test, Journal of American Oil Chemists' Society, Volume 27, March 1950, p 90 H.C. Boghetty & C.A Bergman Organic Chemicals Division General Dyestuff, N.Y.C.

Zielsetzung:

[0044] Bestimmt wird die Fähigkeit von Reiniger-Anwendungslösungen, schwerlösliche Metallsalze zu dispergieren.

5 Testlösungen:

[0045]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

- (1) 0,5 g Na-Oleat/100 ml (hergestellt aus 2,8 g/100 ml Goldseife)
- (2) Wasser mit 1 g/l Carbonathärte (hergestellt aus 0,986 g MgSO4 + 0,882 g CaCl₂ in 1 Liter deminineralisiertem Wasser)
- (3) geeignete Gebrauchsverdünnung des Reinigers als Titrant (Messbereich: 0 bis 15 ml dieser Lösung).

Methode:

[0046] 5 ml Natriumoleat (1) werden mit X ml einer Reiniger-Anwendungslösung (3) sowie 10 ml hartem Wasser (2) zusammen pipettiert und dann mit demineralisiertem Wasser auf 30 ml aufgefüllt. Die Testlösung wird zwanzigmal gedreht und dann nach 30 Sekunden optisch begutachtet. Bei nicht ausreichendem Dispergiermittel fällt die sich bildende Kalkseife als Wolken in der Lösung aus. Der Endpunkt ist erreicht wenn die Seife dispergiert ist.

Berechnung des Dispergiervermögens:

[0047]

benötigte Menge Reiniger [g] = $\frac{\text{X ml (Reinigerlösung)} \cdot \% \text{ (Anwendungskonzentration)}}{100}$

Dispergiervermögen [%] = $\frac{0.025 \text{ (Testmenge Na-Oleat)} \cdot 100}{\text{benötigte Menge Reiniger [g]}}$

10	Dispergiervermögen	<u></u>	83	100	125	100	125	125	63	152	167	167	185	208	4	17	23	35	52
15	e Menge	onzentrat }	03	125	02	125	02	02	04	0,0165	0,015	0,015	135	12	7	.44	.08	172	148
25	Benötigte Menge	keinigerkonzentrat [g]	0,03	0,025	0,02	0,025	0,02	0,02	0,04	0,0	0,0	0,0	0,0135	0,012	7,0	0,144	0,108	0,072	0,048
<i>30</i>	Benötigte Menge	keinigeriosung [ml]	9	5	4	2	4	4	8	11	10	10	6	8	14	12	6	9	4
40	Konzentration	%	0,5	0,5	0,5	5,0	6,0	0,5	0,5	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15		1,2	1,2	1,2	1,2
4550	Lösung		Handelsprodukt A	% REWOQUAT CPEM	% REWOQUAT CPEM	% Adogen 66	% Adogen 66	Handelsprodukt B	Handelsprodukt C	Testpodukt D	% REWOQUAT CPEM	% REWOQUAT CPEM	% Adogen 66	% Adogen 66	Testprodukt E	% REWOQUAT CPEM	% REWOQUAT CPEM	% Adogen 66	% Adogen 66
			Hande	A + 1	A + 2	A + 1	A + 2	Hande	Hande	Testp	D + 1	D + 2	D + 1	D + 2	Testp	E +	E + 2	E + 1	E + 2

1.2 Emulgierverhalten

[0048] Untersucht wurde hier nur das Verhalten der Testlösung E, da man bei den anderen Reinigern durch den hohen Anteil nichtionischer Tenside keine deutliche Steigerung des Emulgierverhaltens erwarten konnte. Testlösung E enthält nur kurzkettige anionische Tenside, bei solchen Tensidsystemen ist eine Schwäche im Emulgierverhalten bekannt.

Testmethode:

5

15

20

25

30

35

40

45

50

55

[0049] 100 g Anwendungslösung eines Reinigers wurden mit 90 g (= 100 ml) Ölivenöl gemischt. Dann 30 sec. mit 8000 U/min im "Ultra-Turrax T25" emulgiert. Diese Emulsion wird in einen 250 ml Standzylinder gegeben. Nach 15, 30, 60, 120, 180 Minuten bzw. nach 24 Stunden wird das Mengenverhältnis der einzelnen Phasen abgelesen.

10	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	(mit 2 % Adogen 66)	10		194				2		188			10			180			20			170			30
15 20	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	(mit 1 % Adogen 66)	9	2	190			4	2	2	184			10	е.	3	176			18	3	3	158			36
25	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	(mit 2 % CPEM)	7		160			36	9		132			64	2		114			84			50		58	92
35	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	(mit 1 % CPEM)	9		150			45	9		130			68			112			88			50		09	95
40	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E			79			120			93			106			97			102			66			100	
50			00:15 Schaum	Öl	w/o-Emulsion	Mischphase	o/w-Emulsion	Wasser	00:30 Schaum	Öl	w/o-Emulsion	Mischphase	o/w-Emulsion	Wasser	01:00 Schaum	Öl	w/o-Emulsion	Mischphase	o/w-Emulsion	Wasser	02:00 Schaum	Öl	w/o-Emulsion	Mischphase	o/w-Emulsion	Wasser
			00:15						00:30						01:00						02:00					

5	
10	
15	
20	
25	
30	
35	
40	
45	

		100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E	100 ml Olivenöl + 100 ml Olivenöl + 100 ml Olivenöl + 100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E 100 g 1,2 % Basis E 100 g 1,2 % Basis E 100 g 1,2 % Basis E	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 % Basis E
			(mit 1 % CPEM)	(mit 2 % CPEM)	(mit 1 % Adogen 66)	(mit 2 % Adogen 66)
03:00	03:00 Schaum				2	
	Öl	66			4	
	w/o-Emulsion		09	64	144	165
	Mischphase			4		
	o/w-Emulsion	100	48	38		
	Wasser		96	94	50	35
1 Tag	Tag Schaum					
	Öl	66	80	5	5	
	w/o-Emulsion		88	91	115	165
	Mischphase		4	9		
	o/w-Emulsion	100				
	Wasser		98	96	80	72

Ergebnis:

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

[0050] Wie ersichtlich, wird durch Zusatz der erfindungsgemäßen Reinigungsverstärker das Emulgierverhalten von schwach-emulgierenden, kurzkettigen Aniontensidlösungen stark optimiert. Wenn die Emulsion bricht setzt sich nun Wasser anstelle des Öls ab. Dieses sich absetzende Wasser beeinträchtigt nicht die Reinigungskraft bzw. das Schmutztragevermögen während einer Reinigung.

Patentansprüche

- Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für raue, insbesondere profilierte Fliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.
- 2. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 1, welche, bezogen auf die Gesamtmischung, außer Wasser im wesentlichen
 - 0,1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines anionischen Tensids, gegebenenfalls
 - 0,0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines nichtionischen Tensids, gegebenenfalls
 - 0,0 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines amphoteren/zwitterionischen Tensids und gegebenenfalls
 - 0,1 bis 10 Gew.-Teile üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reinigungsmittelkonzentrate
 - 0,1 bis 5 Gew.-Teile alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel

$$[R^1, R^2, R^3, R^4N]^+X^-$$

mit der Bedeutung

R¹ = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,

 $R^2 = -(CH_2CHR^5O)_n - R^6 \text{ mit } R^5 = H, -CH_3, -C_2H_5; R^6 = H, -CH_3, -C_2H_5, -C_3H_7 \text{ oder } -C_4H_9 \text{ und } n = 1-25,$

 $R^3 = R^1 \text{ oder } R^2$,

 $R^4 = -CH_3 \text{ oder } -C_2H_5 \text{ und}$

X⁻ = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

als Reinigungsverstärker enthalten.

3. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel [R¹, R², R³, R⁴N]⁺ X⁻ enthalten, worin

R¹ = ein geradkettiger, Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen ist,

 R^2 , $R^3 = -(CH_2CHR^5O)_n-R^6$ mit $R^5 = H$; $R^6 = H$, und die Summe aller n insgesamt = 5 - 20 ist,

 $R^4 = -CH_3$ und

X⁻ = Methylsulfat, Ethylsulfat, Chlorid sind.

- **4.** Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel [R¹, R², R³, R⁴N]⁺ X⁻ enthalten, in denen R¹ = die Reste der Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Talgfettsäure sein können.
- 5. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Reinigungsverstärker Coco-pentaethoxy-methylammonium-methosulfat und/oder Ethylbis-(polyethoxyethanol)-tallowammonium-ethosulfat enthalten.
- **6.** Verwendung der wässrigen Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Ansprüche 1 bis 5 zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 11 7825

	EINSCHLÄGIG	E DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokui der maßgeblich	ments mit Angabe, soweit erforderlich, nen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P,X	WO 00 49127 A (RECK 24. August 2000 (20 * Seite 3, Zeile 5- * Seite 11, Zeile 8 * Ansprüche 1,6,9	000-08-24) -20 * 3,9 *	1-5	C11D1/62 C11D1/65 C11D1/835 C11D1/86 C11D1/94
X	EP 0 928 829 A (HEM 14. Juli 1999 (1999 * Absätze '0001!,'0		1,6	
X	GB 2 334 723 A (REC LTD) 1. September 1 * Ansprüche 1,3,4;		1-5	
X	US 4 284 435 A (FOX 18. August 1981 (19 * Ansprüche 1-3; Be	81-08-18)	1-5	
X	WO 99 35120 A (WITO SURFACTANTS GMBH) 15. Juli 1999 (1999 * Ansprüche 6,14,15		1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	US 6 017 874 A (HOR AL) 25. Januar 2000 * Anspruch 1 *	NER THOMAS WILHELM ET (2000-01-25)	1	
Der vo	rllegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	<u> </u>	Prüfer
	MÜNCHEN	22. November 200	1 Pen	tek, E
X : von l Y : von l ande A : techi O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung ren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung chenitteratur	tet E : älteres Patentdol nach dem Anmei nit einer D : in der Anmeidun porie L : aus anderen Grū	kument, das jedoc dedatum veröffen g angeführtes Dol nden angeführtes	tlicht worden ist kument

EPO FORM 1503 03.82 (PO4C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 7825

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-11-2001

	Im Recherchenbe jeführtes Patentok		Datum der Veröffentlichung	,	Mitglied(er) Patentfam	der ille	Datum der Veröffentlichung
WO	0049127	Α	24-08-2000	AU	2556900	A	04-09-2000
				EΡ	1151076		07-11-2001
				WO	0049127		24-08-2000
				GB	2347936		20-09-2000
EP	0928829	 А	14-07-1999	DE	19800392	A1	15-07-1999
				EP	0928829	A1	14-07-1999
GB	2334723	A	01-09-1999	AU	2530299		15-09-1999
				BR	9908296		31-10-2000
				EP	1056821	A1	06-12-2000
				WO	9943773	A1	02-09-1999
US	4284435	A	18-08-1981	CA	1149255	A1	05-07-1983
WO	9935120	Α	15-07-1999	AU	2105999	 A	26-07-1999
				ΑU	2214999	Α	26-07-1999
				BR	9906839	Α	30-10-2001
				EP	1045891	A1	25-10-2000
				HU	0100282	A2	28-06-2001
				NO	20003497	A	08-09-2000
				PL	342081	A1	21-05-2001
				WO	9935120	A1	15-07-1999
				WO	9935223	A1	15-07-1999
us Us	6017874	Α	25-01-2000	WO	9712018	A1	03-04-1997
				AU	3824195	Α	17-04-1997
				BR	9510648	Α	01-06-1999
				EP	0873387	A1	28-10-1998
				JР	11512761	Т	02-11-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82