

(19)



(11)

**EP 1 200 549 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**04.11.2009 Patentblatt 2009/45**

(51) Int Cl.:  
**C11D 17/00** <sup>(2006.01)</sup> **C11D 3/37** <sup>(2006.01)</sup>  
**C11D 3/382** <sup>(2006.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **00953091.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2000/007157**

(22) Anmeldetag: **26.07.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2001/009279 (08.02.2001 Gazette 2001/06)**

(54) **REINIGUNGSMITTEL FÜR GLASKERAMISCHE OBERFLÄCHEN**

DETERGENT FOR GLASS-CERAMIC SURFACES

DETERGENT POUR SURFACES VITROCERAMIQUES

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

(30) Priorität: **29.07.1999 DE 19935083**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.05.2002 Patentblatt 2002/18**

(73) Patentinhaber: **Reckitt Benckiser N.V.**  
**2132 WT Hoofddorp (NL)**

(72) Erfinder:  
• **ENDLEIN, Edgar**  
**D-29559 Wrestedt (DE)**  
• **KOSUB, Mike**  
**D-76646 Bruchsal (DE)**

• **HACKENTHAL, Marion**  
**D-67067 Ludwigshafen (DE)**  
• **HARY, Alexandra**  
**D-67061 Ludwigshafen (DE)**

(74) Vertreter: **Brown, Andrew Stephen et al**  
**Reckitt Benckiser plc**  
**Group Patents Department**  
**Dansom Lane**  
**Hull**  
**HU8 7DS (GB)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 011 984 EP-A- 0 206 534**  
**EP-A- 0 286 167 EP-A- 0 388 629**  
**WO-A-97/32966 US-A- 4 921 630**

**EP 1 200 549 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen mit einem Gehalt an Abrasivmittel und einem pH-Wert zwischen 2 und 3.

**[0002]** Glaskeramische Werkstoffe sind polykristalline Festkörper, die durch Keramisierung, d.h. gesteuerte Entglasung, von Gläsern hergestellt werden. Glaskeramische Produkte werden nach glastechnischen Verfahren geformt und besitzen nach einer Wärmebehandlung die Eigenschaften und Verarbeitbarkeit spezieller Keramiken, insbesondere eine sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Diese letztere Eigenschaft macht sie besonders geeignet zur Verwendung für Kochfelder und Geschirr, wofür sie in den letzten Jahren in verstärktem Maße eingesetzt werden.

**[0003]** Insbesondere bei Kochfeldern aus Glaskeramik tritt eine besondere Art von Verschmutzung auf, die neben Proteinen, Stärke und Fett (z.B. Bratensauce, Tomatenpüree, Milch, Nudeln, Reis oder Kartoffeln) auch Kalkflecken umfaßt, insbesondere in Gegenden mit einem hohen Härtegrad des Wassers.

**[0004]** Um derartige Verschmutzungen zu beseitigen, werden üblicherweise saure Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Abrasivmitteln eingesetzt, beispielsweise Tonerdegemischen verschiedenen Teilchengrößen, wie z.B. beschrieben in EP 0 388 629 A1. Sämtliche kommerziell erhältlichen Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen enthalten als Abrasivmittel wasserunlösliche Mineralien mit einer typischen Mohs-Härte zwischen 7 und 9. Diese Abrasivmittel sind zwar sehr wirkungsvoll, greifen aber aufgrund ihrer Härte in vielen Fällen die zu reinigenden Oberflächen an. Dies führt insbesondere bei Glaskeramik relativ schnell zu unansehnlichen, d.h. zerkratzten, Oberflächen.

**[0005]** Für Körperreinigungsmittel, insbesondere Handreinigungsmittel, ist die Verwendung von Kunststoffen als Abrasivmitteln bereits seit längerem bekannt, um eine mildere, hautfreundlichere Variante zu den stark scheuernden mineralischen Abrasivmitteln zur Verfügung zu stellen.

**[0006]** US-A-3,645,904 schlägt die Verwendung von Kunstharzteilen für Hautreinigungsmittel vor. Unter anderem werden die relativ weichen Polyolefine, insbesondere Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol, beschrieben. Die Teilchen haben einen Durchmesser zwischen 74 und 420 µm und ihr Gehalt im Produkt liegt bei 3 bis 15 Gew.-%.

**[0007]** DE 16 69 094 D2 offenbart Reinigungsmittel mit 100 Teilen Flüssigseife und 10 bis 900 Teilen Polyethylen-Abrasivmittel mit einer Teilchengröße von 10 bis 1000 µm. Die Zusammensetzungen werden als geeignet für die Reinigung von Händen und milde Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere lackiertem Metall, beschrieben.

**[0008]** JP(06)033414 B2 offenbart die Verwendung von 5 bis 30 Gew.-% organischem Abrasivmittel mit einer Teilchengröße von 10 bis 500 µm in Körperwaschmitteln sowie zur Entfernung von Rost oder Kohlenstoffablagerungen auf Maschinen. Unter den beschriebenen Abrasivmitteln finden sich u.a. Polyurethane und Polyolefine. Der minimale Gehalt von 5 % Abrasivmittel ist gemäß dieser Entgegenhaltung für eine ausreichende Leistung erforderlich.

**[0009]** Auch im Zusammenhang mit anderen Haushaltsreinigungsmitteln sind Abrasivmittel aus Kunststoff erwähnt, meist um eine milde Reinigung empfindlicher Oberflächen zu ermöglichen.

**[0010]** EP 0 011 984 A1 offenbart flüssige alkalische Reinigungsmittel, die wasserunlösliche mehrwertige Metallseifen enthalten, um den Formulierungen Thixotropie und Stabilität zu verleihen. Unter anderem werden gemahlene polymere Materialien, wie etwa vermahlener Polyurethanschaum, als Abrasivmittel genannt. Mineralische Abrasivstoffe sind jedoch bevorzugt.

**[0011]** EP 0 030 986 A1 offenbart ein flüssiges Handgeschirrspülmittel mit einem pH-Wert von 6 bis 11, das Tenside, Builder und 3 bis 20 % Abrasivmittel mit einer Mohs-Härte von 2 bis 7 und einer Teilchengröße von 1 bis 150 µm umfaßt. Es werden sowohl anorganische als auch Kunststoffmaterialien, z.B. Polystyrol und Polyacrylate, für das Abrasivmittel offenbart. Ein konkretes Beispiel für den Einsatz von Kunststoff-Abrasivmitteln findet sich jedoch nicht.

**[0012]** EP 0 206 534 A1 offenbart flüssige alkalische Reinigungsmittel, die ein Verdickungssystem umfassen, das aus einem anorganischen Kolloid und einem anionischen Fettsäuretensid besteht. Als Abrasivmittel werden insbesondere anorganische Materialien offenbart, organische Materialien aber auch am Rande erwähnt.

**[0013]** EP 0 216 416 A2 offenbart ein flüssiges Reinigungsmittel, das 1 bis 50 Gew.-% wasserlösliches mildes Abrasivmittel enthält, wobei sowohl anorganische als auch organische Materialien genannt sind. Bei Verwendung von organischen Materialien beträgt der bevorzugte Bereich 5 bis 15 Gew.-%. Das bevorzugte Abrasivmittel, das als einziges in den Beispielen belegt ist, ist Calciumcarbonat.

**[0014]** EP 0 335 471 A1 offenbart ein cremiges Reinigungsmittel mit 10 bis 60 Gew.-% eines Abrasivmittels. Es werden anorganische und organische Abrasivmittel genannt, wobei bei der Verwendung des organischen Abrasivmittels insbesondere darauf hingewiesen wird, daß dieses das Zerkratzen empfindlicher Oberflächen, z.B. aus Kunststoff, verringert. Das einzige Abrasivmittel, das in den Beispielen belegt ist, ist jedoch Calcit.

**[0015]** WO97/47724 A1 offenbart ein flüssiges Reinigungsmittel in Flüssigkristallform, das bis zu 20 Gew.-% eines Abrasivmittels umfaßt, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus hydratisiertem Silica, Calcit und Polyethylenteilchen mit einer Teilchengröße zwischen 200 und 500 µm besteht. Es werden keine Gründe für eine Auswahl dieser Abrasivmittel angegeben.

**[0016]** Obgleich es somit Hinweise im Stand der Technik gibt, daß Abrasivmittel aus Kunststoff eingesetzt werden können, wenn eine mildere Scheuerwirkung erwünscht ist als mit mineralischen Abrasivmitteln, z.B. um empfindliche

Oberflächen zu schonen, gibt es keine Anhaltspunkte zur Reinigungswirkung derartiger Abrasivmittel, insbesondere im Vergleich mit mineralischen Abrasivmitteln. Darüberhinaus ist kein saures Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Abrasivmittel aus Kunststoff bekannt.

**[0017]** Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel mit verbesserter Reinigungswirkung zur Verfügung zu stellen.

**[0018]** Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel gelöst, bei dem das Abrasivmittel Teilchen aus Polyurethan mit einer Teilchengröße in einem Bereich von 100 bis 1000 µm umfaßt. Dabei besteht das Abrasivmittel bevorzugt zu 20 Gew.-% oder, besonders bevorzugt, im wesentlichen vollständig aus organischem Material.

**[0019]** Die Erfindung sieht vor, daß das Abrasivmittel im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bevorzugt mit einem Gehalt von 10 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 5 Gew.-% oder weniger, enthalten ist.

**[0020]** Bevorzugt liegt das organische Material in einer Teilchengröße in einem Bereich von 100 bis 200 µm vor.

**[0021]** Völlig überraschenderweise hat sich erwiesen, daß saure Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen, wie z.B. Glaskeramikkochfeldern, dann eine überlegene Reinigungswirkung zeigen, wenn das übliche mineralische Abrasivmittel teilweise oder vollständig durch Abrasivmittel aus Polyurethan ersetzt wird. Noch überraschender war, daß die Reinigungsleistung selbst bei einem niedrigen Gehalt an Abrasivmitteln von unter 10 Gew.-% im Vergleich mit handelsüblichen Reinigungsmitteln mit einem Gehalt an mineralischem Abrasivmittel von z.B. 26 Gew.-% eine überlegene Reinigungswirkung zeigte. Als zusätzlicher Vorteil ergab sich erwartungsgemäß ein stärkere Schonung der Oberflächen durch die geringere Härte und größere Teilchengröße des organischen Abrasivmittels.

**[0022]** Die Teilchengröße des organischen Materials liegt bevorzugt zwischen 100 und 200 µm, kann aber auch kleiner sein (bis hinunter zu 10 µm) oder größer (bis zu 1000 µm).

**[0023]** Wenn das organische Polyurethan zusammen mit anorganischen Abrasivmitteln verwendet wird (wobei das Verhältnis in einer entsprechenden Mischung nicht besonders kritisch ist, obgleich es bevorzugt bei einem Anteil von mindestens 20 Gew.-% organischem Material liegt), können diese aus der ganzen Vielfalt bisher verwendeter mineralischer Abrasivmittel ausgewählt werden, wie bspw. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Sillitin, Boehmit, Hydrargillit, Aluminiumsilikat, Kaolinit etc.

**[0024]** Weitere wichtige funktionale Inhaltsstoffe des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels sind Tenside. Hierbei kommen im wesentlichen alle bekannten Tenside, die in einem sauren Medium eingesetzt werden können, in Betracht, d.h. nicht-ionische Tenside, wie bspw. der gesamte Bereich der Fettalkoholethoxylate oder Alkylethoxylate; amphotere Tenside, wie Amidobetaine, Betaine, Alkylaminocarboxylate, Iminodipropionate, etc.; und anionische Tenside, wie Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Sulfosuccinate, etc; und kationische Tenside, wie protonierte Alkylamine, ethoxylierte Alkylamine etc..

**[0025]** Ein weiterer wichtiger Inhaltsstoff ist Säure oder ein Säuregemisch, bevorzugt ausgewählt aus organischen Säuren, wie bspw. Zitronensäure, Amidoschwefelsäure, Glykolsäure, Milchsäure, etc.. Der bevorzugte pH-Wert für ein gattungsgemäßes Reinigungsmittel liegt zwischen 2 und 5, besonders bevorzugt zwischen 2 und 3.

**[0026]** Weitere Inhaltsstoffe, die im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel vorgesehen sein können, sind Lösungsmittel wie Isopropylalkohol, Polyethylenglykol, N-Methyl-2-pyrrolidon, etc.; Verdickungsmittel, wie Xanthan-Gummi oder organische modifizierte Silikate (z.B. Optigel®WX); Pflegezusätze, wie Polydimethylsiloxan (mit einer Viskosität zwischen 100 mPas bis 12500 mPas), organomodifizierte Silikone, aminofunktionalisierte Silikone, Silikon-Quats, Polyvinylpyrrolidone, etc; Duftstoffe; Farbstoffe; Konservierungsmittel, etc.

**[0027]** Weitere Details der durchgeführten Untersuchungen ergeben sich aus dem nachfolgenden Beispiel.

## **Beispiel**

### **Testverfahren**

**[0028]** Das eingesetzte Testverfahren für die Reinigungswirkung von Reinigungsmitteln für glaskeramische Oberflächen verwendet haushaltstypische Verschmutzungen und simuliert Spritzer von Nahrungsmitteln während deren Zubereitung. Die Temperatur der glaskeramischen Oberfläche in der Nähe des erhitzten Bereiches liegt typischerweise bei etwa 200°C. Der erhitzte Bereich selbst, der Temperaturen von bis zu 500°C erreicht, wird üblicherweise nicht von Spritzern getroffen. Verschmutzung, die auf diese hohen Temperaturen erhitzten Bereiche trifft, carbonisiert jedoch sofort und ist daher nicht geeignet, um reproduzierbare Substrate für unterscheidungskräftige Tests zu liefern.

#### **a. Vorbereitung der Bewertung**

##### **a.1 Vorreinigung der Oberfläche**

**[0029]** Zunächst wird die glaskeramische Oberfläche (Glaskeramikfliesen 25x25 cm) unter Verwendung eines alka-

lischen Reinigungsmittels (pH 10) und eines Handgeschirrspülmittels gesäubert. Die verwendeten Glaskeramikfliesen werden in einer heißen Lösung von Handgeschirrspülmittellösung und Kalksteinentferner für etwa 2 Stunden eingeweicht. Darauf folgen zwei Reinigungszyklen in einem Laborgeschirrspüler unter Verwendung von chlorhaltigem Geschirrspülmittel und entionisiertem Wasser (Dauer eines Zyklus etwa 45 Minuten).

## a.2 Herstellung der Substrate

**[0030]** Der verschmutzte Bereich hat die Abmessungen 25 x 10 cm. Die Verschmutzung wird mit einem üblichen Rakel aufgebracht. Im vorgeheizten Ofen wird die verschmutzte glaskeramische Fliese einer Temperatur von 200°C unterworfen, wobei die Verweilzeit im Ofen in Abhängigkeit von der Verschmutzung variiert (Bratensauce: 15 min; Tomatenpüree: 12 min; Dosenmilch: 7 min; Kalkflecken/Stärke: 30 min).

## b. Bewertung der Reinigungswirkung

**[0031]** Für die Reinigung wird eine automatische Wischvorrichtung verwendet, z.B. von der Firma Erichsen, Hemer. Diese automatische Wischvorrichtung arbeitet mit einem feuchten Schwamm, der mit 300 g/3600 mm<sup>2</sup> (Schwammfläche) angedrückt wird. Der automatische Wischer wischt mit einer Geschwindigkeit von 37 Wischbewegungen pro Minute.

**[0032]** Das Experiment wird unter Verwendung eines handelsüblichen Reinigungsmittels für Glaskeramikoberflächen (A) sowie zwei unterschiedlichen Formulierungen eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels (B und C) durchgeführt.

**[0033]** In einem Vortest wird zunächst bestimmt, welche der drei Formulierungen die wirkungsvollste ist. Mit dieser Formulierung wird der Versuch solange durchgeführt, bis etwa 75 % der Verschmutzung entfernt sind. Die hierfür benötigte Zeit bestimmt die Versuchsdauer auch für die anderen Formulierungen. Jeder Testvorgang wird wenigstens 5-mal wiederholt.

**[0034]** Wenn die Experimente an einer Fliese abgeschlossen sind, werden diese mit Leitungswasser und anschließend mit entionisiertem Wasser abgespült, um Wasserflecken zu vermeiden. Die Fliesen werden zur Trocknung vertikal bei Raumtemperatur aufbewahrt.

**[0035]** Die Fliesen werden durch wenigstens 3 geschulte Personen unabhängig voneinander bewertet. Die Fliesen werden auf einer Skala von 0 (keine Reinigungswirkung) bis 10 (vollständig sauber) bewertet.

## Formulierungen

### [0036]

	A	B	C
Alkylsulfonat	1,8	1,8	1,8
Ethoxylierter Alkohol	3	3	3
Amidoschwefelsäure	2	2	2
Zitronensäure	0,25	0,25	0,25
Silikonöl	2,5	2,5	2,5
Verdickungsmittel (Xanthan)	0,5	0,5	0,5
NaOH	zur Einstellung auf pH 3		
Quartz	-	-	4
Aluminiumoxid, 3 µm	26	-	-
Polyurethan, 200 µm	-	5	5
Andere (Duftstoff, Pigment, Konservierungsmittel)	0,46	0,46	0,46
Wasser	Rest		

## Testergebnisse

### [0037]

	A	B	C
Bratensauce	5	9	9
Tomatenpüree	6	9	8
Dosenmilch	3	8	8
Kalk/Stärke	6	8	8

**[0038]** Die besten Ergebnisse ergeben sich - trotz des deutlich niedrigeren Gehalts an Abrasivmittel, als herkömmlicherweise bei mineralischem Abrasivmittel üblich ist - für das erfindungsgemäße Reinigungsmittel B, das völlig ohne mineralisches Abrasivmittel auskommt. Etwa gleichwertig sind die Ergebnisse mit einer Mischung aus Quarz und Polyurethan, während die Reinigungsergebnisse für das handelsübliche Reinigungsmittel mit Aluminiumoxid (3 µm) als Abrasivmittel - trotz des hohen Gehaltes von 26 Gew.-% - signifikant schlechter ausfallen.

**[0039]** Die in der vorstehenden Beschreibung sowie den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.

## Patentansprüche

- Reinigungsmittel für glaskeramische Oberflächen mit einem Gehalt an Abrasivmittel und einem pH-Wert von zwischen 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abrasivmittel Teilchen aus Polyurethan mit einer Teilchengröße in einem Bereich von 100 bis 1.000 µm umfaßt.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abrasivmittel zu mindestens 20 Gew.-% aus organischem Material besteht.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abrasivmittel im wesentlichen vollständig aus organischem Material besteht.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abrasivmittel mit einem Gehalt von 10 Gew.-% oder weniger enthalten ist.
- Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Abrasivmittel in einem Gehalt von 5 Gew.-% oder weniger enthalten ist.
- Reinigungsmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das organische Material überwiegend in einer Teilchengröße in einem Bereich von 100 bis 200 µm vorliegt.

## Claims

- A detergent for glass ceramic surfaces, having an abrasive agent content and a pH between 2 and 3, **characterized in that** said abrasive agent comprises polyurethane particles having a particle size within a range from 100 to 1000 µm.
- A detergent as claimed in claim 1, **characterized in that** at least 20 wt-% of said abrasive agent consists of organic material.
- A detergent as claimed in claim 2, **characterized** that said abrasive agent consists of organic material essentially in its entirety.
- A detergent as claimed in any preceding claim, **characterized in that** the abrasive agent content is 10 wt-% or less.
- A detergent as claimed in claim 4, **characterized in that** the abrasive agent content is 5 wt-% or less.

6. A detergent as claimed in any preceding claim, **characterized in that** said organic material is present predominantly in a particle size within a range from 100 to 200  $\mu\text{m}$ .

5 **Revendications**

1. Produit de nettoyage pour des surfaces vitrocéramiques avec une teneur en produit abrasif et une valeur de pH entre 2 et 3, **caractérisé en ce que** le produit abrasif comprend des fragments en polyuréthane avec une taille de fragments dans une zone de 100 à 100  $\mu\text{m}$ .
2. Produit de nettoyage selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le produit abrasif consiste à au moins 20 % en pds en un matériau organique.
3. Produit de nettoyage selon la revendication 2 **caractérisé en ce que** le produit abrasif consiste en substance complètement en un matériau organique.
4. Produit de nettoyage selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le produit abrasif est compris dans une teneur de 10 % en pds ou moins.
5. Produit de nettoyage selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** le produit abrasif est compris dans une teneur de 5 % en pds ou moins.
6. Produit de nettoyage selon l'une des revendications précédentes **caractérisé en ce que** le matériau organique est présent majoritairement dans une taille de fragments dans une zone de 100 à 200  $\mu\text{m}$ .

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0388629 A1 **[0004]**
- US 3645904 A **[0006]**
- DE 1669094 D2 **[0007]**
- JP 6033414 B **[0008]**
- EP 0011984 A1 **[0010]**
- EP 0030986 A1 **[0011]**
- EP 0206534 A1 **[0012]**
- EP 0216416 A2 **[0013]**
- EP 0335471 A1 **[0014]**
- WO 9747724 A1 **[0015]**