

(19)



(11)

EP 2 843 034 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.03.2015 Patentblatt 2015/10

(51) Int Cl.:
C11D 3/20 ^(2006.01) **C11D 3/34** ^(2006.01)
C11D 11/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14182845.9**

(22) Anmeldetag: **29.08.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(72) Erfinder:
• **Nedic, Kadira**
67117 Limburgerhof (DE)
• **Brakemeier, Andreas**
32699 Extertal (DE)

(30) Priorität: **30.08.2013 DE 102013217325**

(74) Vertreter: **Klingseisen, Franz**
Klingseisen & Partner
Postfach 10 15 61
80089 München (DE)

(71) Anmelder: **Werner & Mertz GmbH**
55120 Mainz (DE)

(54) **Reinigungsmittel mit Entkalkungswirkung**

(57) Reinigungsmittel, aufweisend eine Kombination aus 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 3-15 Gew.-% Zitronensäure und 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Methansulfonsäure in Verbindung mit wenigstens einem anioni-

schen Tensid oder eine Kombination aus 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 3-15 Gew.-% Milchsäure und 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Methansulfonsäure in Verbindung mit wenigstens einem anionischen Tensid.

EP 2 843 034 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel mit Entkalkungswirkung und dessen Verwendung insbesondere als Sanitärreiniger bzw. WC-Reiniger für häusliche oder gewerbliche Anwendungen.

[0002] Typische Sanitärreiniger mit hohem Kalklösevermögen, die sich auch zur Entfernung größerer Kalkaufbauten effizient einsetzen lassen, enthalten starke Säuren wie z.B. Salzsäure, Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Ameisensäure, gegebenenfalls auch in Kombination oder kombiniert mit schwächeren Säuren. Solche Sanitärreiniger sind in der Regel sehr sauer (pH-Werte < 2,0) und weisen häufig hautkorrosive Eigenschaften auf.

[0003] Die hautkorrosive Wirkung insbesondere von starken Säuren wird in Sanitärreinigern durch den zusätzlichen Einsatz von Tensiden, die zur gleichzeitigen Entfernung von Fettverschmutzungen und Kalkseifenrückständen sowie zur Obezflächenbenetzung eingesetzt werden, häufig noch verstärkt. Da viele Tenside die Haut für den Eintritt anderer Stoffe zugänglicher machen, führt die Kombination von Säuren mit Tensiden in vielen Fällen zu einer verstärkten irritierenden oder korrosiven Wirkung der Zubereitung im Vergleich zu einer entsprechenden Zubereitung ohne Tenside. So führt in der Regel bereits der Zusatz von 0,1 Gew.-% eines nichtionischen Tensids zu einer signifikant erhöhten Hautreizung bzw. Hautkorrosivität gegenüber der Basiszubereitung ohne diesen Tensidzusatz, wie durch validierte in-vitro-Haukorrosionstest gemäß OECD 431 nachgewiesen werden kann.

[0004] Will man eine hohe Entkalkungsleistung eines Reinigungsmittels erzielen, so ergibt sich einerseits eine erhebliche Beeinträchtigung für den Anwender durch eine ansteigende Hautreizung bzw. Hautkorrosivität und andererseits der Nachteil einer höheren Umweltbelastung.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Reinigungsmittel mit kalklösenden Eigenschaften bereitzustellen, das trotz hoher Entkalkungswirkung keine oder nur eine geringe Hautkorrosivität aufweist.

[0006] Vorzugsweise soll das Mittel zudem eine hohes Kalkseifenentfernungsvermögen aufweisen und hohen ökologischen Anforderungen gerecht werden.

[0007] Erfindungsgemäß werden Reinigungsmittel mit einer Säurekombination vorgeschlagen, die eine hohe Produktleistung zeigen und dennoch anwenderfreundlich sind, wobei als Basissäuren Zitronensäure und/oder Milchsäure in Kombination mit Methansulfonsäure verwendet werden, denen wenigstens ein anionisches Tensid zugesetzt ist.

[0008] Methansulfonsäure ist aufgrund ihrer hohen Säurestärke in der Lage, das Kalklösevermögen bzw. die Kalklösegeschwindigkeit von Zitronensäure- und/oder Milchsäure-Lösungen bereits durch Zugabe geringer Konzentrationen signifikant zu erhöhen. Milchsäure und im besonderen Zitronensäure sind aufgrund ihrer nur mäßig bzw. schwach hautirritierenden Wirkung anwenderfreundlich, haben aber durch ihre nur mittlere Säurestärke häufig nicht ausreichend hohe kalklösende Eigenschaften. Methansulfonsäure dagegen besitzt hautkorrosive Eigenschaften, aber sie erhöht durch Ihre hohe Säurestärke bereits in geringer Konzentration die kalklösende Eigenschaft von Zitronensäure und/oder Milchsäure. Durch geeignete Kombination der Säurekonzentrationen unter Kontrolle des Methansulfonsäureanteils kann die hautirritierende bzw. hautkorrosive Wirkung des Entkalkungsmittels kontrolliert werden.

[0009] Es ist zwar bekannt, dass anionische Tenside eine allgemein gute Hautverträglichkeit aufweisen. Es hat sich aber überraschend gezeigt, dass anionische Tenside zu einer Abschwächung der Hautkorrosivität insbesondere der zuvor angegebenen Säurekombinationen führen und somit gegensätzliche Eigenschaften zeigen wie übliche nichtionische Tenside. Anionische Tenside dämpfen offensichtlich auch die Aggressivität der Säuren gegenüber der Haut.

[0010] Das erzielte Kalkentfernungsvermögen des Reinigungsmittels liegt mit solchen anionischen Tensiden signifikant über dem ansonsten identisch zusammengesetzten Reinigungsmittels, das jedoch bisher übliche nichtionische Tenside enthält, deren Einsatz die Hautkorrosivität eines sauren Reinigungsmittels erhöht.

Ferner liegt häufig auch das erzielte Kalkseifenlösevermögen des Reinigungsmittels bei Verwendung von anionischen Tensiden über dem der ansonsten identisch zusammengesetzten Zubereitung mit üblichen nichtionischen Tensiden.

[0011] Zur Verbesserung der Reinigungswirkung (Kalklösevermögen und/oder Kalkseifenlösevermögen) sowie zur Dämpfung hautkorrosiver Wirkungen enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel deshalb ein anionisches Tensid oder mehrere anionische Tenside. Es können auch Gemische mit nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden vorgesehen werden.

[0012] Die Konzentration von Zitronensäure und/oder Milchsäure mit zugesetzter Methansulfonsäure wird vorteilhafterweise so eingestellt, dass sich ein pH-Wert von < 2,0 ergibt. Besonders bevorzugt wird ein stark saures wässriges Reinigungsmittel mit einem pH-Wert < 1,5 und insbesondere pH < 1,0 für das unverdünnte Produkt, wie z.B. bevorzugt 0,6 oder auch 0,8, vorgesehen.

[0013] Dadurch es ist möglich, Sanitärreiniger mit hohen Säuregehalten bzw. starken Säuren im extremen pH-Bereich (pH < 2,0) und somit mit sehr hoher Entkalkungsleistung zu realisieren. Die Reinigungsmittel nach der Erfindung sind gemäß validiertem Testverfahren OECD 431 nicht hautkorrosiv.

[0014] Zitronensäure oder Milchsäure kann im Bereich bis 30 Gew.-%, insbesondere bis 20 Gew.-%, bevorzugt bis 15 Gew.-% vorliegen und mit 0,5 bis 8 Gew.-%, insbesondere bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis 3 Gew.-% Methansulfonsäure kombiniert werden.

[0015] Der Anteil an Zitronensäure kann 4 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% betragen. Bevorzugt wird

Zitronensäure mit einem Anteil von 6 bis 10 Gew.-%, insbesondere 6 bis 8 Gew.-% verwendet

Im Falle von Milchsäure wird bevorzugt ein Anteil von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-% und weiter bevorzugt bis etwa 8 Gew.-% verwendet

[0016] Die Konzentration der Methansulfonsäure kann bis zu 8 Gew.-% betragen und wird vorzugsweise auf maximal 5 Gew.-%, insbesondere auf ca. 3 Gew.-% begrenzt.

Der Anteil an Methansulfonsäure liegt bevorzugt bei 0,5 bis 2,95 Gew.-%, z.B. bei 2,5 bis 2,95 Gew.-%. Ein weiterer bevorzugter Bereich liegt bei ca. 1,5 bis 2,95 Gew.-%.

[0017] Es können weitere, organische oder anorganische Säuren in einem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten sein, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Gluconsäure, Glycolsäure, Beinsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Amidosulfonsäure oder Phosphorsäure sowie Gemische derselben. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel jedoch lediglich Zitronensäure oder/und Milchsäure sowie Methansulfonsäure

[0018] Anionische Tenside gemäß der Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, iso-Alkoholsulfate (C8-C18), Fettalkoholethersulfate (C8-C18), Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Alkylbenzolsulfonate, Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester), Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate und Alkyl-(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

[0019] Bevorzugt enthält ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel ein anionisches Tensid oder mehrere anionische Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate bzw. iso-Alkoholsulfate (C8-C14) und Fettalkoholethersulfate (C8-C14) sowie Gemische von diesen. Bevorzugt wird n-Octylsulfat bzw. iso-Octylsulfat.

[0020] Fettalkoholsulfate bzw. iso-Alkoholsulfate sind Produkte aus Sulfatierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen, während Fettalkoholethersulfate Produkte aus Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen sind. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen (C8-C18). In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade. Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Bevorzugte Fettalkoholethersulfate sind die Sulfate niederethoxylierter Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 3 EO, beispielsweise 2 EO.

[0021] Die anionischen Tenside werden üblicherweise als Salze, aber auch als Säure eingesetzt. Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Kaliumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze wie z.B. Octylsulfat-Na-Salz.

[0022] Die Gesamtkonzentration eines anionischen Tensids oder mehrerer anionischer Tenside im Reinigungsmittel liegt vorzugsweise im Bereich bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 1 Gew.-%, wie z.B. 0,75 bis 0,95 Gew.-%.

Die Tenside sind bevorzugt aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate oder iso-Alkoholsulfate (C8-C14) und Fettalkoholethersulfate (C8-C14) ausgewählt, im Besonderen n-Octylsulfat (C8). Das Reinigungsmittel kann Gemische von diesen aufweisen.

[0023] Ein Reinigungsmittel nach der Erfindung weist beispielsweise Zitronensäure oder Milchsäure im Bereich von etwa 4 bis 8 Gew.-% in Verbindung mit etwa 0,5 bis 2,95 Gew.-% Methansulfonsäure auf, wobei der Anteil an anionischem Tensid bei etwa 0,75 bis 0,95 Gew.-% liegt. Der pH-Wert beträgt dabei <1,5 und das Reinigungsmittel ist nach OECD 431 nicht hautkorrosiv.

[0024] Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten 4 bis 10 Gew.-%, insbesondere 6 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 7,1 Gew.-% Milchsäure,

0,5 bis 2,95 Gew.-%, bevorzugt 2,8 Gew.-% Methansulfonsäure und
0,8 bis 0,95 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere n-Octylsulfat (C8),

wobei der pH-Wert < 1,5 -, insbesondere 0,6 beträgt, wobei das Reinigungsmittel nicht hautkorrosiv ist

[0025] Ein weiteres bevorzugtes Reinigungsmittel enthält 6 bis 15 Gew.-%, insbesondere 6 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 8 Gew.-% Zitronensäure,

0,5 bis 2,95 Gew.-%, Methansulfonsäure und
0,8 bis 0,95 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere n-Octylsulfat (C8),

wobei der pH-Wert < 1,5 insbesondere 0,6 beträgt, wobei das Reinigungsmittel nicht hautkorrosiv ist

[0026] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung anionischer Tenside zur Dämpfung der hautkorrosiven Wirkung eines stark sauren Entkalkungsmittels

Insbesondere wenn das Mittel auf der Basis von Zitronensäure und/oder Milchsäure mit Methansulfonsäure, wie zuvor angegeben, aufgebaut ist, wird neben der Dämpfung der hautkorrosiven/hautirritierenden Wirkung zudem auch ein hohes Kalklöse- und Kalkseifenlösevermögen der Säuremischungen vor allem mit n-Octylsulfat (C8) erreicht.

[0027] Das erfindungsgemäße Entkalkungsmittel eignet sich insbesondere zur Verwendung als Sanitär- oder WC-Reiniger.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0028] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann einen oder mehrere von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend wasserlösliche Lösemittel, Farbstoffe, Duftstoffe, Desinfektions- und Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner für Erdalkalitionen, Sequestriermittel und Enzyme Zur Emulgierung der Parfümöle können bei Bedarf zudem geeignete Emulgatoren zugesetzt werden.

Wasserlösliche Lösemittel

[0029] Das Reinigungsmittel kann ein oder mehrere wasserlösliche, organische Lösemittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Alkohole oder Glycole bzw. Glycoether enthalten. Die bevorzugt zugesetzten Mengen betragen 0,05 bis 10 Gew.%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.% Geeignete wasserlösliche Lösemittel sind z.B. die Alkohole Ethanol, n-Propanol, isoPropanol, ferner die Etherverbindungen von Ethylenglycol oder Diethylenglycol bzw. Propylenglycol oder Dipropylenglycol mit Methanol, Ethanol, n- und iso- Propanol, n- und isoButanol, z.B. Ethylenglycolbutylether (BG), Diethylenglycoethylether (EDG), Diethyl-englycolbutylether (BDG), Propylenglycolmethylether (PM), Propylenglycol-n-butylether (PnB, 3-Butoxy-2-butanol), Dipropylenglycolmethylether (DPM), Dipropylenglycol-n-propylether (DPnP), Dipropylenglycol-n-butylether (DPnB) Ferner können auch die Dietherverbindungen aus den genannten Glycolen und Alkoholen eingesetzt werden sowie Mischungen der genannten Lösemittel.

Farb-und Duftstoffe

[0030] Das Reinigungsmittel kann einen oder mehrere Duftstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, und/oder ein oder mehrere Farbstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 bis 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, enthalten

Desinfektions- und Konservierungsmittel

[0031] Eine besondere Form der Reinigung stellt die Desinfektion dar. In einer entsprechenden besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Reinigungsmittel daher einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe. Als Desinfektion wird die Abtötung von Infektionskeimen verstanden. Das Ausmaß der Desinfektion ist von der antimikrobiellen Wirkung des angewendeten Mittels abhängig, die mit abnehmendem Gehalt an antimikrobiellem Wirkstoff bzw. zunehmender Verdünnung des Mittels zur Anwendung abnimmt.

[0032] Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Phenoxyethanol, Milchsäure (sofern nicht schon als Wirkstoff enthalten), Benzoesäure, Salicylsäure und gegebenenfalls antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen.

Korrosionsinhibitoren

[0033] Weiterhin kann das Reinigungsmittel einen oder mehrere Metall-Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, enthalten

[0034] Geeignete Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise folgende Substanzen: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dilitium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearamidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

Komplexbildner und Sequestriermittel

[0035] Auch kann das Reinigungsmittel ein oder mehrere Komplexbildner, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, enthalten

Komplexbildner / Sequestriermittel sind Inhaltsstoffe, die Metallionen zu komplexieren und inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel, beispielsweise Trübungen zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.

[0036] Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Komplexbildner: Aminotrimethylene Phosphonsäure, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDIA, Citric Acid, Cyclodextrin, Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDIA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NIA und Trisodium Phosphate.

Enzyme

[0037] Das Mittel kann auch Enzyme enthalten, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder Cellulasen Sie können dem erfindungsgemäßen Mittel in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden Hierzu gehören bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln insbesondere Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt.

Zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der Reinigungsmittel und zur Bestimmung seiner Hautkorrosivität wurden nachfolgend beschriebene Methoden eingesetzt.

Kalklösevermögen:

[0038] Die Methode ist angelehnt an die Empfehlung zur Qualitätsbewertung für Badezimmerreiniger (IKW, Fassung 2002) und die Empfehlung zur Qualitätsbewertung für saure WC-Reiniger (IKW, Fassung 1999)

Durchführung:

[0039] Mit Ethanol entfettete und unter fließendem Wasser mit einer Bürste gereinigte Marmorplatten einheitlicher Dimension werden bei 105°C für 60 min getrocknet und nach dem Erkalten auf einer Analysenwaage (+/- 1 mg) ausgewogen.

[0040] Anschließend werden die Platten für 10 Minuten in ein definiertes Volumen der Entkalkungsflüssigkeit eingetaucht (zur statistischen Absicherung der Methode wird eine 4-fäch Bestimmung durchgeführt). Nach gründlichem Abspülen der Platten mit demineralisiertem Wasser und einer erneuten Trocknung bei 105°C wird der Gewichtsverlust jeder Marmorplatte durch Wiegen bestimmt Die Messwerte aus den Mehrfachbestimmungen werden gemittelt und protokolliert. Die abgetragene Menge an Marmor (CaCO₃) entspricht dem Kalklösevermögen des Badreinigers.

Die Temperatur der Entkalkungsflüssigkeit sowie der Marmorplatten sollte während der Versuchsdurchführung zwischen 20 und 23°C betragen

Kalklöseifevermögen:

[0041] Die Methode für das Kalkseifenlösevermögen ist angelehnt an die Empfehlung zur Qualitätsbewertung für Badezimmerreiniger (IKW, Fassung 2002)

Durchführung:

[0042] Auf eine gereinigte, weiße Fliese wird mit Hilfe einer Airbrush-Pistole eine definierte Menge einer Schmutzsuspension aufgebracht. Diese besteht aus Calciumstearat (Kalkseife), Farbstoff (Ruß) und einem Lösemittel. Nach dem Auftragen wird die Fliese bei 180°C getrocknet. Dabei verdunstet das Lösemittel und die geschmolzene Kalkseife bleibt nach dem Abkühlen samt gebundenem Ruß als feste, glatte Schicht zurück. Durch Wiegen wird die aufgetragene Schmutzmenge bestimmt.

Anschließend wird die so beschmutzte Oberfläche mit einer Schablone in zwölf gleichgroße, rechteckige Felder eingeteilt (3 Reihen zu je 4 Feldern). Die drei Reihen werden nun mit dem verschiedenen Sanitärreiniger benetzt. Die Einwirkzeit der Reiniger auf den 4 Feldern einer Reihe variiert von 10 min, 7,5 min, 5 min bis 2,5 min. Nach diesen definierten Kontaktzeiten werden die Flächen unten fließendem Wasser mit Hilfe eines Schwamms gereinigt. Das Reinigungsergebnis auf den Einzelfeldern wird mittels Foto dokumentiert und visuell beurteilt. Ein hoher Grad an Kalkseifenlösevermögen bzw. Kalkseifenlösegeschwindigkeit zeigt sich in möglichst weißen Flächen nach möglichst kurzen Kontaktzeiten.

Hautirritationstest gemäß OECD 431:

[0043] Im Hautirritationstest gemäß OECD 431 werden mögliche hautkorrosive Wirkungen von Stoffen oder Zubereitungen zuverlässig ermittelt. Dieses *in-vitro*-Verfahren nutzt epidermale 3D-Hautkulturmodelle aus rekultivierter menschlicher Haut.

[0044] Die Versuchssubstanz/-zubereitung wirkt zeitgleich zu einer Negativ-Kontrolle (destilliertes Wasser) sowie einer Positiv-Kontrolle (8 mol/l Kaliumhydroxid) auf das Hautgewebe ein. Nach 3min sowie 1 Std. Einwirkzeit der Testsubstanz wird die Enzymaktivität im Hautgewebe über eine Farbreaktion bestimmt. Zunehmende Hautgewebsschädigung ("Korrosion") führt zu einer abnehmenden Enzymaktivität bzw. Farbstoffproduktion. Bei Unterschreitung spezifischer festgelegter Schwellenwerten für die Rest-Enzymaktivität bzw. -Farbstoffproduktion nach 3 min sowie 1 Std wird die Testsubstanz als "hautkorrosiv" eingestuft. Bei Überschreitung dieser Grenzwerte wird die Testsubstanz entsprechend als "nicht hautkorrosiv" eingestuft.

[0045] Weitere Angaben zu erfindungsgemäßen Mitteln sind auch den nachfolgenden Beispielen zu entnehmen.

[0046] Diese beispielhaften Sanitärreiniger sind vorzugsweise zur Flächenentkalkung im Sanitärbereich, z.B. für Fliesen, Waschbecken, Toilettenbecken, Urinalen oder Armaturen geeignet. In entsprechenden Verdünnungen mit Wasser (1:1 bis 1:3) ist der Reiniger darüber hinaus in Wasserkochern, Kaffeemaschinen usw zur Entfernung von Kalkablagerungen von Vorteil.

Beispiel 1:

[0047] Stark saurer Sanitärreiniger auf Basis Milchsäure/Methansulfonsäure (jeweils Gew.-%)

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
Milchsäure (Säure 1)	7,1%	7,1%	7,1%
Methansulfonsäure (Säure 2)	2,8%	2,8%	2,8%
Octylsulfat-Na-Salz (anion Tensid)	-	-	0,95%
Fettalkohol C10-6 EO (nichtion Tensid)	-	0,95%	-
Parfüm	-	0,15%	0,15%
Fettalkohol C10-6 EO (Parfümemulgator)	-	-	0,1%
Farbstoff (rot)	0,001%	0,001%	0,001%
Wasser	ad 100%	ad 100%	ad 100%
pH-Wert (20°C, konz.)	0,6	0,6	0,6
Kalklösevermögen waagerecht [mg CaCO ₃]	2650	2430	2640
Kalkseifenlösevermögen (5 min)	1%	50%	100%
OECD 431	"hautkorrosiv"	"hautkorrosiv"	"nicht hautkorrosiv"

[0048] Das Beispiel zeigt, dass das Entkalkungsmittel Nr. 1 ein hohes Kalklösevermögen basierend auf der Kombination von Milchsäure und Methansulfonsäure aufweist. Sein Kalkseifenlösevermögen bleibt aufgrund fehlender Tenside jedoch sehr gering.

[0049] Ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel nach Nr. 3 mit einem Zusatz von 0,95 Gew.-% des angegebenen anionischen Tensids zeigt im Vergleich zu dem Reinigungsmittel Nr. 2, das den gleichen Anteil eines nichtionischen Tensids enthält, ein höheres Kalklösevermögen in Verbindung mit erhöhtem Kalkseifenlösevermögen und zusätzlich

nicht hautkorrosive Eigenschaft

[0050] Das anionische Tensid erhält somit - anders als ein übliches nichtionisches Tensid - das hohe Kalklösevermögen des ansonsten identischen, jedoch tensidfreien Entkalkungsmittels aufrecht. Es erhöht zudem gleichzeitig das Kalkseifenlösevermögen deutlich stärker, als das ansonsten identische Reinigungsmittel mit einem üblichen nichtionischen Tensid. Zudem resultiert nur bei Zugabe des anionischen Tensids eine nicht hautkorrosive Eigenschaft.

Beispiel 2:

[0051] Stark saure Sanitärreiniger auf Basis Zitronensäure/Methansulfonsäure (jeweils Gew-%)

	Nr 4	Nr. 5	Nr 6
Zitronensäure (Säure 1)	8%	8%	8%
Methansulfonsäure (Säure 2)	2,95%	2,95%	2,95%
Octylsulfat-Na-Salz (anion Tensid)	-	-	0,95%
Fettalkohol C10-6 EO (nichtion Tensid)	-	0,95%	-
Parfüm	-	0,15%	0,15%
Fettalkohol C10-6 EO (Parfümemulgator)	-	-	0,1%
Farbstoff (rot)	0,001%	0,001%	0,001%
Wasser	ad 100%	ad 100%	ad 100%
<hr/>			
pH-Wert (20°C, konz)	0,6	0,6	0,6
Kalklösevermögen waagerecht [mg CaCO ₃]	2450	1900	2470
Kalkseifenlösevermögen (5 min)	1%	40%	80%
Kalkseifenlösevermögen (10 min)	1%	80%	98%
OECD 431	"nicht hautkorrosiv"	"hautkorrosiv"	"nicht hautkorrosiv"

[0052] Das Entkalkungsmittel Nr. 4 weist ein hohes Kalklösevermögen in Verbindung mit nicht hautkorrosiver Eigenschaft auf trotz des pH-Wertes von 0,6.

[0053] Ein Vergleich der Reinigungsmittel Nr. 5 und Nr. 6 zeigt die überlegene Wirkung eines anionischen Tensids im Verhältnis zu einem nichtionischen Tensid hinsichtlich Kalklösevermögen sowie Kalkseifenlösevermögen und nicht hautkorrosiver Eigenschaft. Die hautirritierende Wirkung von Reinigungsmittel Nr. 6 ist zudem gegenüber Entkalkungsmittel Nr. 4 weiter reduziert.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, aufweisend eine Kombination aus 3 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 3-15 Gew.-% Zitronensäure und 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Methansulfonsäure in Verbindung mit wenigstens einem anionischen Tensid.
2. Reinigungsmittel, aufweisend eine Kombination aus 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 3-15 Gew.-% Milchsäure und 0,5 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Methansulfonsäure in Verbindung mit wenigstens einem anionischen Tensid.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, enthaltend 3 bis 10 Gew.-% und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% Zitronensäure.
4. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, enthaltend 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 1 bis 8 Gew.-% Milchsäure
5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend 0,5 bis 3 Gew.-% Methansulfonsäure
6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem pH-Wert <2,0, bevorzugt pH <1,5 und insbesondere pH < 1,0.
7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das anionische Tensid oder mehrere anioni-

EP 2 843 034 A1

sche Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate bzw. iso-Alkoholsulfäte (C8-C14) und/oder Fettalkoholethersulfate (C8-C14) ausgewählt ist bzw. sind

5 **8.** Reinigungsmittel nach Anspruch 7, wobei das anionische Tensid ein Octylsulfat (C8) ist.

9. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis 3 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-% der Gesamtkonzentration ein anionisches Tensid oder mehrere anionische Tenside enthält..

10 **10.** Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend einen oder mehrere der in Reinigungsmitteln üblicherweise verwendeten Hilfs- und Zusatzstoffe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend wasserlösliche Lösemittel, Farbstoffe, Duftstoffe, Desinfektions- und Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Sequestriermittel und/oder Enzyme

15 **11.** Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche 2 und 4 bis 10, enthaltend

1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.%, insbesondere 4 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 7,1 Gew.-% Milchsäure, 0,5 bis 2,95 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 2,95 Gew.-%, insbesondere 2,8 Gew.-% Methansulfonsäure und 0,8 bis 0,95 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere n-Octylsulfät (C8),

20 wobei der pH-Wert < 1,5, insbesondere <1,0 beträgt, wobei das Reinigungsmittel nicht hautkorrosiv ist

12. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1, 3 und 5 bis 10, enthaltend

25 8 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 12 Gew.-%, insbesondere 6 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 8 Gew.-% Zitronensäure, 0,5 bis 2,95 Gew.-%, bevorzugt 1,5 bis 2,95 Gew.-% Methansulfonsäure und 0,8 bis 0,95 Gew.-% eines anionischen Tensids, insbesondere n-Octylsulfät (C8),

30 wobei der pH-Wert < 1,5 insbesondere <1,0 beträgt, wobei das Reinigungsmittel nicht hautkorrosiv ist.

13. Verwendung eines Reinigungsmittels gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche als Sanitär- oder WC-Reiniger.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 14 18 2845

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X A	WO 2007/092800 A2 (ADVANCED TECH MATERIALS) 16. August 2007 (2007-08-16) * Absatz [0052]; Ansprüche *	1,3,5,6,9,10 2,4,7,8,11-13	INV. C11D3/20 C11D3/34 C11D11/00
X	----- CN 101 372 649 A (BEIJING LUOWA DAILY CHEMICAL CO LT) 25. Februar 2009 (2009-02-25) * Ansprüche 1,8 *	1	
A	----- WO 95/14641 A1 (PROCTER & GAMBLE) 1. Juni 1995 (1995-06-01) * Ansprüche; Beispiel 9 *	1-13	
A	----- WO 2009/124314 A1 (ECOLAB INC) 8. Oktober 2009 (2009-10-08) * Absatz [0039]; Ansprüche; Beispiel 5 *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 21. Januar 2015	Prüfer Hillebrecht, Dieter
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 18 2845

5

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.

21-01-2015

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007092800 A2	16-08-2007	EP 1997129 A2	03-12-2008
		JP 2009526099 A	16-07-2009
		SG 169363 A1	30-03-2011
		US 2010286014 A1	11-11-2010
		WO 2007092800 A2	16-08-2007

CN 101372649 A	25-02-2009	KEINE	

WO 9514641 A1	01-06-1995	AU 698108 B2	22-10-1998
		CA 2173438 A1	01-06-1995
		DE 69327846 D1	16-03-2000
		DE 69327846 T2	26-10-2000
		DE 69329398 D1	12-10-2000
		DE 69329398 T2	12-04-2001
		EP 0656417 A1	07-06-1995
		EP 0790296 A1	20-08-1997
		ES 2141758 T3	01-04-2000
		ES 2149543 T3	01-11-2000
		JP H09505524 A	03-06-1997
		TW 270939 B	21-02-1996
WO 9514641 A1	01-06-1995		

WO 2009124314 A1	08-10-2009	US 2009260659 A1	22-10-2009
		WO 2009124314 A1	08-10-2009

EPO FORM P0461

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