

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 475 002 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91111101.1**

51 Int. Cl.⁵: **C11D 1/72, C11D 17/00**

22 Anmeldetag: **04.07.91**

30 Priorität: **05.09.90 DE 4028138**

71 Anmelder: **HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT**
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20
W-4370 Marl 1(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.92 Patentblatt 92/12

72 Erfinder: **Beck, Rudolf**
Merkurstrasse 16
W-4370 Marl(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL

54 **Viskose säurehaltige Reinigungsmittel.**

57 Herkömmlich säurehaltige Reinigungsmittel enthalten Verdickungsmittel ohne ausreichende Lagerstabilität, oder es werden Verdickungsmittel mit schlechtem ökologischem Profil eingesetzt.

Es wird deshalb ein flüssiges Sanitärreinigungs- und Entkalkungsmittel vorgeschlagen, das aus Säure, Fettkohlethoxylat und einem Verdickungsmittel, das ein C₁₀₋₁₈-Fettalkoholoxethylat mit 1 - 7 EO-Einheiten und einem freien Fettalkohol von unter 5 % ist, enthält; dieses als Verdicker wirkende nichtionische Tensid besitzt günstige Umwelt- und Abbaueigenschaften.

EP 0 475 002 A1

Die Erfindung betrifft flüssige Sanitärreinigungs- und Entkalkungsmittel, die insbesondere für die Reinigung von WC's und anderen sanitären Anlagen verwendet werden können.

Die bekannten flüssigen Mittel für dieses Einsatzgebiet enthalten üblicherweise als Säurekomponente Mineralsäuren wie Salz-, Phosphor-, Schwefel- oder Sulfonsäure, aber auch Amidosulfonsäure und organische Säuren wie Ameisen-, Essig- oder Zitronensäure oder Mischungen dieser Säuren.

Weiterhin beinhalten diese Mittel Detergentien, Farb- und Duftstoffe. Um das Abfließen an senkrechten oder schrägen Oberflächen zu verlangsamen, damit eine längere Einwirkzeit erzielt wird, werden diese flüssigen Reinigungsmittel in der Regel verdickt. Da nun wie oben ausgeführt starke Säuren zum Einsatz kommen, muß jeweils geprüft werden, inwieweit die eingesetzten Verdickungsmittel sich mit den Säuren vertragen. Die typischen reinen Verdickungsmittel wie Guar-Mehl, Xanthen Gum oder Cellulose-Derivate weisen in diesen sauren Medien eine nicht ausreichende Lagerstabilität auf, so daß sie nach gewisser Lagerzeit solcher Mischungen ihre Verdicker-Eigenschaften verlieren. Die Lagerstabilität solcher Mischungen liegt zum Teil unter 1 Woche. In vielen solchen Mischungen wurden als Verdickungsmittel die nicht-ionischen Nonylphenoloxethylate eingesetzt. Diese nicht-ionischen Tenside haben den Vorteil, daß sie neben der Verdickungswirkung zugleich eine Tensidwirkung aufweisen. Allerdings haben diese Tenside einen ganz gravierenden Nachteil: Sie sind äußerst schlecht abbaubar, sie zeigen ungünstige Eigenschaften im Abbauverhalten und müssen, um die gewünschte Verdickungswirkung zu zeigen, in hohen Konzentrationen eingesetzt werden (6 - 10 Gew.-%). Es ist daher unumgänglich umweltfreundlichere, nicht-ionische Verdickungsmittel zum Einsatz zu bringen, damit die angestrebten Viskositäten dieser Mittel im Bereich von 100 - 2 000 mPa s erreicht werden. Ein bedeutender Nachteil ist, daß fast immer mit Aluminiumchlorid, NaCl bzw. NH_4Cl zur Viskositätssteigerung gearbeitet werden muß. Bekannterweise sind Cl^- -Ionen gegenüber fast allen Materialien korrosiv, z.T. korrosiver als die miteingesetzten Säuren. Zum anderen ergibt der Einsatz dieser Salze eine zusätzliche Umweltbelastung, die nicht unbedingt wünschenswert ist. Ferner sind alle Stickstoffabkömmlinge aus ökologischer Sicht nicht unbedenklich. So beschreibt die DE-OS 35 42 970 ein Sanitärmittel, daß als Verdickungsmittel Alkylethersulfate, amphotere Tenside bzw. Mischungen aus nicht-ionischen Tensiden mit oxethylierten Aminen enthalten. Weiter wird in dieser Schrift ausgeführt, daß beim Einsatz von nicht-ionischen Tensiden allein unerwünscht hohe Konzentrationen einzusetzen sind, damit eine ausreichende Verdickung erreicht wird.

Auch die DE-OS 23 59 095 beschreibt nicht-ionische Tenside als Verdickungsmittel in Sanitärreinigern. Dort werden tertiäre Amine verwendet, die ebenfalls Nachteile hinsichtlich der Lagerstabilität aufweisen.

Es bestand daher die Aufgabe, flüssige Sanitärreinigungs- und Entkalkungsmittel, die insbesondere zur Reinigung von WC's und anderen sanitären Anlagen verwendet werden können, zu entwickeln, die ein als Verdicker wirkendes nicht-ionisches Tensid enthalten, das günstige Umwelt- und Abbau-Eigenschaften besitzt.

Diese Aufgabe wurde durch eine Mischung gelöst, die aus der üblichen Säurekomponente für Sanitärreiniger und einem Gemisch aus ethoxilierten Fettalkoholen mit 1 - 7 EO-Einheiten bzw. 8 - 14 EO-Einheiten bei einer Alkylkettenlänge von C_{10} - C_{18} , wobei das C_{10} - C_{18} -Fettalkoholethoxylat mit 1 - 7 EO-Einheiten einen freien Fettalkoholgehalt von unter 5 % aufweisen muß, sowie üblichen Zusatzstoffen besteht.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein verdicktes saures wäßriges Sanitär- und Reinigungsmittel bestehend aus 2 - 40 Gew.-% Säure, 2 - 10 Gew.-% C_{10} - C_{18} -Fettalkoholethoxylat mit 8 - 14 EO-Einheiten und 2 - 10 Gew.-% Verdickungsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Verdickungsmittel ein Fettalkoholethoxylat mit 1 - 7 EO-Einheiten verwendet wird, wobei der freie Fettalkoholgehalt unter 5 % beträgt.

Es wurde überraschend gefunden, daß Fettalkoholethoxylate, die weniger als 5 % freien Fettalkoholgehalt aufweisen, bei Einsatzkonzentrationen von insbesondere 3 - 7 Gew.-% in Sanitärreinigermischungen, die aus 2 - 40 Gew.-% Säure und 2 - 10 Gew.-% normalen Fettalkoholethoxylat bestehen, eine außergewöhnliche Verdickerwirkung aufweisen.

50 Säuren

Erfindungsgemäß eingesetzte Säuren sind Mineral- bzw. organische Säuren; hierzu zählen als Mineralsäuren Salz-, Phosphor-, Schwefel- und Salpetersäure; die organischen Säuren werden vertreten durch Ameisensäure, Essigsäure und Zitronensäure. Es kann auch Amidosulfonsäure eingesetzt werden. Diese Säure kann einzeln oder im Gemisch erfindungsgemäß verwandt werden.

Fettalkoholethoxylate

Die großtechnische Addition von Ethylenoxid (Oxethylierung) an Fettalkoholen wird diskontinuierlich im Batchprozeß durchgeführt. Die Reaktion wird im Normalfall basisch katalysiert, wobei Natrium, Natriumethylat, Natrium- oder Kaliumhydroxid als Katalysatoren Verwendung finden. Die Reaktionstemperatur beträgt zwischen 140 und 200 °C bei einem Druck von ca. 2 bar. Um eine erhöhte Polyglykolbildung zu vermeiden, muß in Abwesenheit von Wasser gearbeitet werden (Stache "Tensid-Taschenbuch", 2. Auflage 1981, Seite 155 ff.).

Der freie Fettalkohol liegt in der Regel für 1 - 7 EO-Einheiten zwischen 30 und 10 %.

Es gelangen als erfindungsgemäß zu verwendende Fettalkoholoxethylate mit C₁₀-C₁₈-, insbesondere C₁₂-C₁₅-, Alkylgruppen bei Ethoxylierungsgraden von 8 - 14, insbesondere 10 - 12, EO-Einheiten zum Einsatz.

Verdickungsmittel

Bei 200 - 220 °C und einem Druck von < 10 mbar wurden innerhalb 1 h ca. 20 - 30 % abdestilliert. Der Rückstand ist das Verdickungsmittel und enthält weniger als 5 % freien Fettalkohol. Die Bestimmung erfolgte durch eine HPLC-Analytik.

Erfindungsgemäß eingesetzte Verdickungsmittel sind Fettalkoholethoxylate mit C₁₀-C₁₈-, insbesondere C₁₂-C₁₅-, Alkylgruppen mit Ethoxylierungsgraden von 1 - 7, insbesondere 2 - 4, EO-Einheiten und mit 0,5 - 5 %, insbesondere 0,5 - 3 %, freiem Fettalkoholgehalten.

Additive

Als Additive gelten Farbstoffe und Parfümöle, wobei die Einsatzkonzentration ca. 0,001 - 0,5 % betragen kann.

Die erfindungsgemäßen Sanitärreiniger-mischungen können aus 2 - 40 Gew.-%, insbesondere 3 - 30 Gew.-%, Säure, 2 - 10 Gew.-%, insbesondere 3 - 7 Gew.-%, Fettalkoholoxethylat (C₁₀-C₁₈-, insbesondere C₁₂-C₁₅-, Alkylgruppe, 8 - 14, insbesondere 10 - 12, EO-Einheiten) sowie 2 - 10 Gew.-%, insbesondere 3 - 7 Gew.-%, Verdicker (Fettalkoholoxethylat mit weniger als 5 % freiem Fettalkohol, C₁₀-C₁₈-, insbesondere C₁₂-C₁₅-, Alkylgruppen, 1 - 7, insbesondere 2 - 4, EO-Einheiten) und üblichen Additiven (0,001 - 0,5 %) sowie Wasser ad 100 Gew.-% bestehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Mischungen verdeutlichen:

Es werden folgende Abkürzungen verwendet:

FA = Fettalkohol mit Alkylkettenlängen-Angabe und EO-Gehalt/mol dest. = destilliert

5
10
15
20
25
30
35
40
45

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8
FA-C ₁₂₁₄ + 3 EO (dest.)	5	-	6	-				
FA-C ₁₂₁₄ + 3 EO (nicht dest.)	-	5	-	6				
FA-C ₁₂₁₄ + 12 EO	4	4	3	3				
FA-C ₁₂₁₄ + 9 EO								
FA-C ₁₂₁₄ + 2 EO (dest.)				4	-			
FA-C ₁₂₁₄ + 2 EO (nicht dest.)				-	4			
FA-C ₁₂₁₄ + 10 EO				4	4			
FA-C ₁₂₁₅ + 3,5 EO (dest.)							6	-
FA-C ₁₂₁₅ + 3,5 EO (nicht dest.)							-	6
FA-C ₁₂₁₅ + 10 EO							4	4
Salzsäure (konz.)	15	15						
Citronensäure			15	15				
Amidosulfonsäure					7,5	7,5		
Phosphorsäure							20	20
Wasser ad 100								
Viskosität 20 °C Brookfield mPa s	180	12	260	18	220	15	280	20

50 **Patentansprüche**

1. Verdicktes saures wäßriges Sanitär- und Reinigungsmittel bestehend aus 2 - 40 Gew.-% Säure, 2 - 10 Gew.-% C₁₀₋₁₈-Fettalkoholethoxylat mit 8 - 14 EO-Einheiten und 2 - 10 Gew.-% Verdickungsmittel, dadurch gekennzeichnet,
55 daß als Verdickungsmittel ein C₁₀₋₁₈-Fettalkoholethoxylat mit 1 - 7 EO-Einheiten verwendet wird, wobei der freie Fettalkoholgehalt unter 5 % beträgt.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 91111101.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Y	<u>DE - A - 3 815 291</u> (BASF AG) * Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 3-18,36-45; Seite 3, Zeilen 35-41,53-57; Seite 4, Zeilen 21-35,48-52; Tabellen 1,2 *	1	C 11 D 1/72 C 11 D 17/00
Y	<u>EP - A - 0 265 041</u> (THE CLOROX COMPANY) * Ansprüche 1,4,7,8; Seite 2, Zeilen 4-7; Seite 4, Zeilen 21-52; Seite 5, Zeilen 15-21 *	1	
Y	<u>GB - A - 2 180 550</u> (TRAVIK CHEMICALS LTD.) * Ansprüche 1,4-8; Seite 1, Zeilen 28-39; Seite 2, Beispiele 1,2 *	1	
Y	<u>EP - A - 0 244 006</u> (UNILEVER NV) * Anspruch 1; Seite 2, Zeilen 30-43; Seite 3, Zeilen 13-17; Seite 5, Zeilen 3-26 *	1	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 11 D
Y	<u>EP - A - 0 066 342</u> (UNILEVER NV) * Anspruch 1; Seite 4, Zeilen 4-11; Seite 12: Beispiel 4 *	1	
Y	<u>CH - A - 628 369</u> (THE PROTECTOR & GAMBLE COMP.) * Anspruch 1; Seite 8: Versuch A; Seite 11: Beispiel 6 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 20-12-1991	Prüfer REISER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>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</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Inv. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
Y	<p style="text-align: center;">--</p> <p><u>EP - A - 0 002 334</u> (A.G.S. GLASBY) * Ansprüche 7,8; Seite 6, Zeilen 6-10; Seite 11: Formulierungen L,M *</p>	1	
Y	<p style="text-align: center;">--</p> <p><u>DE - A - 2 362 114</u> (HENKEL & CIE. GMBH) * Ansprüche 1,3-5; Seite 6, vorletzter Absatz - Seite 8, erster Absatz *</p>	1	
Y	<p style="text-align: center;">--</p> <p>RESEARCH DISCLOSURE, Juni 1980, No. 194 * Seiten 219,220 *</p>	1	
Y	<p style="text-align: center;">--</p> <p><u>US - A - 3 682 849</u> (G. SMITH et al.) * Anspruch 1; Spalte 4, Zeilen 1-16,43-61; Spalte 5, Zeilen 18-23 *</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Inv. Cl.)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 20-12-1991	Prüfer REISER
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>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</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			