



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 178 106 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.04.2004 Patentblatt 2004/18

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

(21) Anmeldenummer: **01117825.8**

(22) Anmeldetag: **21.07.2001**

(54) **Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten als Reinigungsverstärker zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen**

Use of aqueous cleaning agent concentrates as detergency boosters for cleaning fine-stoneware tiles

Utilisation de produits de nettoyage aqueux concentrés comme renforçateurs de détergence pour le nettoyage de carreaux de grès-cérame fin

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

(30) Priorität: **04.08.2000 DE 10038198**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(73) Patentinhaber: **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)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 928 829 WO-A-00/49127
WO-A-99/35120 GB-A- 2 334 723
US-A- 4 284 435 US-A- 6 017 874

EP 1 178 106 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten auf Basis von nicht-ionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass sie alkoxylierte Aminverbindungen als Reinigungsverstärker zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen 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 eingebrennter 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 Oberflächenrauigkeit 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 Rauigkeit/Unebenheit des Untergrundes erheblich, insbesondere wenn aufgrund von Porösität zusätzliche Oberflächenvergrößerung gegeben ist.

[0011] In der EP-A-0 928 829 werden Reinigungsmittel beschrieben, enthaltend Mischungen aus mindestens 4 Komponenten:

- a) mindestens eine quartäre Ammoniumverbindung mit einem C₁₋₆-Kohlenwasserstoffrest und drei Alkoxygruppen,
- b) mindestens eine wasserlösliche alkalische Substanz aus der Gruppe Alkalihydroxide und Alkanolamine,
- c) mindestens ein Alkylpolyglykosid und
- d) mindestens ein Lösungsvermittler aus der Gruppe wasserlöslicher Alkohole und Glykolether

das speziell für die Reinigung von harten, insbesondere vertikalen Oberflächen konzipiert wurde und beim Vermischen mit Wasser eine verdickende Lösung mit rheopexen Eigenschaften liefern soll. Durch Auswahl der Komponenten a), b), c) und d) und deren Konzentrationen kann die Rheopexie und das Schaumverhalten gesteuert werden. Auf die spezielle Problematik der Reinigung von Feinsteinzeugfliesen und den Effekt der Spreitungsverbesserung durch alkoxylierte Ammoniumverbindungen findet sich kein Hinweis.

[0012] Die GB-A-2 334 723 beschreibt Reinigungsmittel für Glas und glatte, blanke, glänzende Oberflächen, bestehend aus einer oder mehreren ethoxylierten quartären Ammoniumverbindungen, mindestens einem Glykolether und/oder C₁₋₂₂-Alkohols und mindestens einem anionischen Tensid. Das Reinigungsmittel soll nach der Reinigung keine Flecken oder Streifen hinterlassen und antimikrobielle und antistatische Eigenschaften aufweisen. Auf die spezielle

EP 1 178 106 B1

Problematik der Reinigung von rauen, nichtglänzenden profilierten Oberflächen und den Effekt der Spreitungverbesserung durch alkoxylierte Ammoniumverbindungen findet sich auch hier kein Hinweis.

[0013] 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.

[0014] 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.

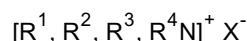
[0015] In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass auch bei großer mechanischer Unterstützung durch Einsatz von Mikrofaserpads, Schrubber, oder Hochdruckgeräten, Scheuersaug- oder Bürstenwalzen und zusätzlichen intensiven Nachspülgang mit Wasser bei den problematischen Untergründen aus Feinsteinzeug der Schmutz oftmals nicht vollständig im ersten Arbeitsgang entfernt werden konnte. Zusätzliche Reinigungsgänge waren erforderlich.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0018] Diese Aufgabe wird gelöst durch Reinigungsmittel auf Basis von Tensiden, welche als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

[0019] Ein Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten auf Basis von nicht-ionischen, anionischen und/oder amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel



mit der Bedeutung

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

R² = -CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ mit R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ oder -C₄H₉ und n = 1 bis 25,

R³ = R¹ oder R²,

R⁴ = -CH₃ oder -C₂H₅ und

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

als Reinigungsverstärker zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen enthalten.

[0020] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten, welche, bezogen auf die Gesamtmischung, außer Wasser im wesentlichen

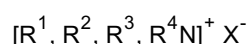
0,1 bis 10, insbesondere 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines anionischen Tensids, gegebenenfalls

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



mit der Bedeutung

R¹ = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit

EP 1 178 106 B1

8 bis 22, insbesondere 8 bis 18 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,

$R^3 = R^1$ oder R^2 ,

$R^4 = -CH_3$ oder $-C_2H_5$ und

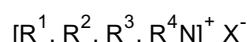
$X^- =$ anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

als Reinigungsverstärker zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen enthalten.

[0021] Weitere Gegenstände der Erfindung sind gekennzeichnet durch die Ansprüche.

[0022] 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.

[0023] Die erfindungsgemäß mitverwendeten Reinigungsverstärker sind alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel



mit der Bedeutung

$R^1 =$ 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,

$R^3 = R^1$ oder R^2 ,

$R^4 = -CH_3$ oder $-C_2H_5$ und

$X^- =$ anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid.

[0024] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verbindungen mit R^1 auf Basis von Fettaminen, hergestellt nach den bekannten Verfahren durch Umsetzung von natürlichen Fettsäuren mit Ammoniak und anschließender Hydrierung, eingesetzt.

[0025] 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.

[0026] 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 $R^3 = R^2$ gilt dieser Wert für beide Reste zusammen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind ethoxilierte Verbindungen mit einem Alkoxilierungsgrad um ca. 5 bis 10.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] Überraschenderweise zeigen die kationischen Reinigungsverstärker in Anwesenheit von anionischen Verbindungen nicht die Tendenz, unlösliche Komplexe zu bilden und auszufallen.

[0030] 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.)

EP 1 178 106 B1

- 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).

- 5
- 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 zu-
- 10

[0031] Die erfindungsgemäß mitverwendbaren oberflächenaktiven Verbindungen sind die auf diesem Gebiet üblichen anionischen, nicht-ionischen, amphoteren/zwiterionischen Tenside zur Herstellung von Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie.

- 15
- [0032]** 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.

- 20
- [0033]** 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

25

A. Testprodukte

Verwendete Reinigungsverstärker

30

[0034]

Versuchsprodukt 1

REWOQUAT® CPEM Coco Pentaethoxy Methylammonium Methosulfate

Versuchsprodukt 2

35 ADOGEN® 66 Ethyl-Bis (Polyethoxy Ethanol) Tallow Ammonium Ethosulfate

Versuchsprodukt 3

Capryl Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid

Versuchsprodukt 4

Capryl Bis-Polyethoxy Methylammonium Ethosulfate

40

Versuchsprodukt 5

Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid

Versuchsprodukt 6

Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Methosulfate

Versuchsprodukt 7

45

Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Ethosulfate

Versuchsprodukt 8

Coco Pentaethoxy Methylammonium Ethosulfate

Versuchsprodukt 9

Tallow Bis-Polyethoxy Methylammonium Methosulfate

50

Versuchsprodukt 10

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

Verwendete Feinsteinzeugfliesen

55

[0035]

Helle Feinsteinzeugfliesen Art-Nr: 2292,

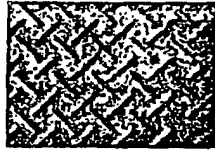
Güteklasse: R 13 V 10, Hersteller Villeroy & Boch AG

EP 1 178 106 B1

Fliesen mit verschiedener Testoberfläche:

Testoberfläche Steinzeug A :

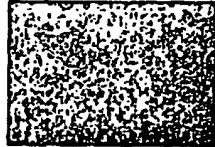
5



10

Testoberfläche Steinzeug B :

15



20

Testoberfläche Steinzeug C :

25



30

Reinigungsmittel

[0036] Zusammensetzung handelsüblicher Reinigungsmittel

35

	Tenside			Builder			pH-Wert
	Nichtionische	Anionische	Amphotere	Alkalien	Komplex-Bildner	Alkohole	
A	5-15 %	< 5 %		+	+		13
B	5-15 %	< 5 %		+		+	11
C	5-15 %			+			11

40

+ = vorhanden

Basisreinigungsmittel

45

[0037]

50

55

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

EP 1 178 106 B1

(fortgesetzt)

Versuchsprodukt D (Basis D)	Gew.-%
IDS (30 %, Natriumiminosuccinat)	0,9
Wasser	

Versuchsprodukt E (Basis E)	Gew.-%
REWOPOL D 510 (Natriumisooctylsulfat)	4,8
REWOPOL SBDO 75 (Diisooctylsulfosuccinat)	0,9
Na Phosphonat DTPMP	0,32
Wasser	

[0038] Typische Gebrauchsverdünnungen der Bodenreiniger

A	3,0 %	Besonders für professionelle Feinsteinzeugreinigung
B	0,9 %	Normaler Haushalts Allzweck-Bodenreiniger
C	0,9 %	Normaler Haushalts Allzweck-Bodenreiniger
Basis D	0,3 %	Hochkonzentrierter Bodenreiniger
Basis E	1,2 %	Bodenreiniger mit Basistensiden

Anwendungstechnische Überprüfung

1.1 Spreitungstest

[0039] 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.

[0040] Die Feinsteinzeugfliesen wurden zuerst in der Geschirrspülmaschine bei 70°C ohne Tensid gewaschen.

[0041] Für den Spreitungstest wurde 0,05 ml Reiniger-Anwendungslösung auf die Fliese pipettiert.

[0042] 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.

Berechnung:

$$\text{Benetzungsfläche} = p \cdot \text{Höhe} \cdot \text{Breite}$$

[0043] 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

EP 1 178 106 B1

Tabelle 1 - (fortgesetzt)

Spreitungseigenschaften von Handelsprodukten Durchmesser des Tropfens (0,05 ml) auf Feinsteinzeugfliesen			
	Original	+ 1 % REWOQUAT CPEM	+ 1 % ADOGEN 66
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

[0044]

Tabelle 2a -

Steinzeugoberfläche A Basis Reiniger D in 0,3%-iger Lösung		
	Benetzte Fläche cm ²	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 Fläche cm ²	Zuwachs [%]
Basis Original	11,4	-
+ 2 % Versuchsprodukt 1	11,4	100
+ 2 % Versuchsprodukt 2	13,3	117
+ 2 % Versuchsprodukt 3	19,0	167
+ 2 % Versuchsprodukt 4	30,4	267
+ 2 % Versuchsprodukt 5	14,3	125
+ 2 % Versuchsprodukt 6	21,8	191
+ 2 % Versuchsprodukt 7	35,6	312
+ 2 % Versuchsprodukt 8	29,8	261
+ 2 % Versuchsprodukt 9	17,7	155

EP 1 178 106 B1

Tabelle 2b - (fortgesetzt)

Steinzeugoberfläche B Basis Reiniger D in 0,6%-iger Lösung		
	Benetzte Fläche cm ²	Zuwachs [%]
+ 2 % Versuchsprodukt 10	37,5	329

Tabelle 2c -

Steinzeugoberfläche A Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung		
	Benetzte Fläche cm ²	Zuwachs [%]
Basis Original	3,5	-
+ 1 % Versuchsprodukt 1	12,0	347
+ 1 % Versuchsprodukt 2	12,3	358
+ 2 % Versuchsprodukt 1	13,3	386
+ 2 % Versuchsprodukt 2	14,3	415

Tabelle 2d -

Steinzeugoberfläche B Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung		
	Benetzte Fläche cm ²	Zuwachs [%]
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 Fläche cm ²	Zuwachs [%]
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

[0045] Test in Anlehnung an die Veröffentlichung von: Lime Soap Dispersion Test, Journal of American Oil Chemists'

EP 1 178 106 B1

Society, Volume 27, March 1950, p 90 H.C. Boghetty & C.A Bergman Organic Chemicals Division General Dyestuff, N.Y.C.

Zielsetzung:

5 **[0046]** Bestimmt wird die Fähigkeit von Reiniger-Anwendungslösungen, schwerlösliche Metallsalze zu dispergieren.

Testlösungen:

10 **[0047]**

(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 demineralisiertem Wasser)

15 (3) geeignete Gebrauchsverdünnung des Reinigers als Titrant (Messbereich: 0 bis 15 ml dieser Lösung).

Methode:

20 **[0048]** 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:

25 **[0049]**

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

35 Dispergiervermögen [%] = $\frac{0,025 \text{ (Testmenge Na-Oleat)} \cdot 100}{\text{benötigte Menge Reiniger [g]}}$

40

45

50

55

Lösung	Konzentration [%]	Benötigte Menge Reinigerlösung [ml]	Benötigte Menge Reinigerkonzentrat [g]	Dispergiervermögen [%]
Handelsprodukt A	0,5	6	0,03	83
A + 1 % REWOQUAT CPEM	0,5	5	0,025	100
A + 2 % REWOQUAT CPEM	0,5	4	0,02	125
A + 1 % Adogen 66	0,5	5	0,025	100
A + 2 % Adogen 66	0,5	4	0,02	125
Handelsprodukt B	0,5	4	0,02	125
Handelsprodukt C	0,5	8	0,04	63
Testprodukt D	0,15	11	0,0165	152
D + 1 % REWOQUAT CPEM	0,15	10	0,015	167
D + 2 % REWOQUAT CPEM	0,15	10	0,015	167
D + 1 % Adogen 66	0,15	9	0,0135	185
D + 2 % Adogen 66	0,15	8	0,012	208
Testprodukt E	5	14	0,7	4
E + 1 % REWOQUAT CPEM	1,2	12	0,144	17
E + 2 % REWOQUAT CPEM	1,2	9	0,108	23
E + 1 % Adogen 66	1,2	6	0,072	35
E + 2 % Adogen 66	1,2	4	0,048	52

1.2 Emulgierverhalten

5 **[0050]** 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:

10 **[0051]** 100 g Anwendungslösung eines Reinigers wurden mit 90 g (= 100 ml) Olivenöl 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.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 1 & CPEM)	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 2 & CPEM)	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 1 & Adogen 66)	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 2 & Adogen 66)
00:15	Schaum	6	7	6	10
	Öl			2	
	w/o-Emulsion	150	160	190	194
	Mischphase				
	o/w-Emulsion	120			
	Wasser	45	36	4	
00:30	Schaum	6	6	5	2
	Öl			2	
	w/o-Emulsion	130	132	184	188
	Mischphase				
	o/w-Emulsion	106			
	Wasser	68	64	10	10
01:00	Schaum		2	3	
	Öl			3	
	w/o-Emulsion	112	114	176	180
	Mischphase				
	o/w-Emulsion	102			
	Wasser	88	84	18	20
02:00	Schaum			3	
	Öl			3	
	w/o-Emulsion	50	50	158	170
	Mischphase				
	o/w-Emulsion	100	58		
	Wasser	95	92	36	30

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

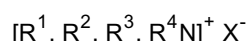
	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 1 & CPEM)	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 2 & CPEM)	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 1 & Adogen 66)	100 ml Olivenöl + 100 g 1,2 & Basis E (mit 2 & Adogen 66)
03:00 Schaum				2	
Öl	99			4	
w/o-Emulsion		60	64	144	165
Mischphase			4		
O/w-Emulsion	100	48	38		
Wasser		96	94	50	35
1 Tag Schaum					
Öl	99	8	5	5	
w/o-Emulsion		88	91	115	165
Mischphase		4	6		
O/w-Emulsion	100				
Wasser		98	98	80	72

Ergebnis:

[0052] Wie ersichtlich, wird durch Zusatz der erfindungsgemäßen Reinigungsverstärker das Emulgierverhalten von schwach-emulgierenden, kurzkettigen Anionensidllösungen stark optimiert. Wenn die Emulsion bricht setzt sich nun Wasser anstelle des Öls ab. Dieses sich absetzende Wasser beeinträchtigt nicht die Reinigungskraft bzw. das Schmutz-tragevermögen während einer Reinigung.

Patentansprüche

1. Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten auf Basis von nicht-ionischen, anionischen und/oder amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfsund Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel



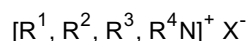
mit der Bedeutung

- R¹ = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,
 R² = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ mit R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ oder -C₄H₉ und n = 1 bis 25,
 R³ = R¹ oder R²,
 R⁴ = -CH₃ oder -C₂H₅ und
 X⁻ = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

als Reinigungsverstärker zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen enthalten.

2. Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten 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 nicht-ionischen 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



mit der Bedeutung

- R¹ = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,
 R² = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ mit R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ oder -C₄H₉ und n = 1 bis 25,
 R³ = R¹ oder R²,
 R⁴ = -CH₃ oder -C₂H₅ und
 X⁻ = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

als Reinigungsverstärker zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen enthalten.

3. Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten 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,
 R², R³ = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ mit R⁵ = H; R⁶ = H, und die Summe aller n insgesamt = 5 - 20 ist,

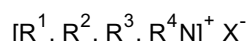
EP 1 178 106 B1

R⁴ = -CH₃ und
X⁻ = Methylsulfat, Ethylsulfat, Chlorid sind.

4. Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten 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. Verwendung von wässrigen Reinigungsmittelkonzentraten gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Reinigungsverstärker Coco-pentaethoxy-methylammonium-methosulfat und/oder Ethylbis-(polyethoxyethanol)-tallowammonium-ethosulfat enthalten.

Claims

1. Use of aqueous detergent concentrates based on nonionic, anionic and/or amphoteric surfactants, with or without the use of customary auxiliaries and additives, **characterized in that** they comprise alkoxyated amine compounds of the general formula



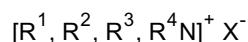
where

R¹ = a straight-chain, optionally branched, alkyl radical, optionally containing multiple bonds and having from 8 to 22 carbon atoms,
R² = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ where R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ or -C₄H₉ and n = 1 to 25,
R³ = R¹ or R²,
R⁴ = -CH₃ or -C₂H₅ and
X⁻ = anionic radical, especially methyl sulphate, ethyl sulphate, phosphate, chloride, bromide, iodide

as cleaning enhancers for cleaning fine stoneware tiles.

2. Use of aqueous detergent concentrates according to Claim 1, comprising, based on the overall mixture, with the exception of water, substantially

from 0.1 to 10 parts by weight of at least one anionic surfactant, if desired
from 0.0 to 20 parts by weight of at least one nonionic surfactant, if desired
from 0.0 to 10 parts by weight of at least one amphoteric/zwitterionic surfactant, and if desired
from 0.1 to 10 parts by weight of customary auxiliaries and additives, **characterized in that** the detergent concentrates comprise from 0.1 to 5 parts by weight of alkoxyated amine compounds of the general formula



where

R¹ = a straight-chain, optionally branched, alkyl radical, optionally containing multiple bonds and having from 8 to 22 carbon atoms,
R² = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ where R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ or -C₄H₉ and n = 1 to 25,
R³ = R¹ or R²,
R⁴ = -CH₃ or -C₂H₅ and
X⁻ = anionic radical, especially methyl sulphate, ethyl sulphate, phosphate, chloride, bromide, iodide

as cleaning enhancers for cleaning fine stoneware tiles.

3. Use of aqueous detergent concentrates according to Claim 1, **characterized in that** they comprise as cleaner enhancer quaternary alkoxyated amine compounds of the general formula [R¹, R², R³, R⁴N]⁺ X⁻ in which

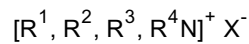
EP 1 178 106 B1

R¹ = a straight-chain alkyl radical containing multiple bonds and having from 12 to 18 carbon atoms,
R² and R³ = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ where R⁵ = H; R⁶ = H, and the sum of all indices n in total = 5-20,
R⁴ = -CH₃ and
X⁻ = methyl sulphate, ethyl sulphate, chloride.

- 5
4. Use of aqueous detergent concentrates according to Claim 3, **characterized in that** they comprise as cleaning enhancer quaternary alkoxyated amine compounds of the general formula [R¹, R², R³, R⁴N]⁺ X⁻ in which R¹ may be the radicals of coconut fatty acid, palm fatty acid, tallow fatty acid.
- 10
5. Use of aqueous detergent concentrates according to Claim 1, **characterized in that** they comprise as cleaning enhancer coco-pentaethoxy-methylammonium methosulphate and/or ethyl-bis-(polyethoxyethanol)-tallowammonium ethosulphate.

15 Revendications

1. Utilisation de concentrés de produits de nettoyage aqueux à base de tensioactifs non ioniques, anioniques et/ou amphotères, le cas échéant avec utilisation d'additifs et d'adjuvants courants, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent des composés aminés alkoxylés de formule générale



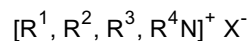
dans laquelle

25 R¹ = un radical alkyle à chaîne droite, le cas échéant ramifié, contenant le cas échéant des liaisons multiples, de 8 à 22 atomes de carbone
R² = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ avec R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ ou -C₄H₉ et n = 1 à 25
R³ = R¹ ou R²
30 R⁴ = -CH₃ ou -C₂H₅ et
X⁻ = un radical anionique, en particulier, sulfate de méthyle, sulfate d'éthyle, phosphate, chlorure, bromure, iodure

comme renforceurs de détergence pour le nettoyage de carreaux de grès cérame fin.

- 35 2. Utilisation de concentrés de produits de nettoyage aqueux selon la revendication 1, qui contiennent, rapporté au mélange total, à part de l'eau, pour l'essentiel:

40 0,1 à 10 partie(s) en poids d'au moins un tensioactif anionique, le cas échéant
0,0 à 20 partie(s) en poids d'au moins un tensioactif non ionique, le cas échéant
0,0 à 10 partie(s) en poids d'au moins un tensioactif amphotère/zwitterionique et le cas échéant
0,1 à 10 partie(s) en poids d'adjuvants et d'additifs courants, **caractérisés en ce que** les concentrés de produits de nettoyage contiennent 0,1 à 5 partie(s) en poids de composés aminés alkoxylés de formule générale



dans laquelle

50 R¹ = un radical alkyle à chaîne droite, le cas échéant ramifié, contenant le cas échéant des liaisons multiples, de 8 à 22 atomes de carbone
R² = -(CH₂CHR⁵O)_n-R⁶ avec R⁵ = H, -CH₃, -C₂H₅; R⁶ = H, -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ ou -C₄H₉ et n = 1 à 25
R³ = R¹ ou R²
R⁴ = -CH₃ ou -C₂H₅ et
55 X⁻ = un radical anionique, en particulier, sulfate de méthyle, sulfate d'éthyle, phosphate, chlorure, bromure, iodure

comme renforceurs de détergence pour le nettoyage de carreaux de grès cérame fin.

EP 1 178 106 B1

3. Utilisation de concentrés de produits de nettoyage aqueux selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, comme renforçateurs de détergence, des composés aminés alkoxylés quaternaires de formule générale $[R^1, R^2, R^3, R^4N]^+ X^-$ dans laquelle

5 R^1 = un radical alkyle à chaîne droite, contenant des liaisons multiples, de 12 à 18 atomes de carbone

$R^2, R^3 = -(CH_2CHR^5O)_n-R^6$ avec $R^5 = H$; $R^6 = H$, et la somme de tous les $n = 5-20$

$R^4 = -CH_3$ et

X^- = sulfate de méthyle, sulfate d'éthyle, chlorure.

- 10 4. Utilisation de concentrés de produits de nettoyage aqueux selon la revendication 3, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, comme renforçateurs de détergence, des composés aminés alkoxylés quaternaires de formule générale $[R^1, R^2, R^3, R^4N]^+ X^-$, dans laquelle R^1 = les radicaux d'acide gras de coco, acide gras de palme, acide gras de suif.

- 15 5. Utilisation de concentrés de produits de nettoyage aqueux selon la revendication 1, **caractérisés en ce qu'ils** contiennent, comme renforçateurs de détergence, le méthosulfate de pentaéthoxy-méthylammonium de coco et/ou l'éthosulfate d'éthyl-bis-(polyéthoxyéthanol)-ammonium de suif.