



(11) **EP 2 039 750 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.03.2009 Patentblatt 2009/13

(51) Int Cl.:
C11D 3/00^(2006.01) C11D 7/26^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08016320.7**

(22) Anmeldetag: **16.09.2008**

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

(71) Anmelder: **Brauns-Heitmann GmbH & Co. KG**
34414 Warburg (DE)

(72) Erfinder: **Gibbels, Uwe**
34414 Warburg (DE)

(30) Priorität: **21.09.2007 DE 102007045210**

(74) Vertreter: **Maxton Langmaack & Partner**
Postfach 51 08 06
50944 Köln (DE)

(54) **Mischung zum Entkalken, Reinigen und/oder Desinfizieren**

(57) Zur Lösung der Aufgabe, ein einfaches, in seiner Leistung optimiertes Entkalkungs-, Reinigungs- und/oder Desinfektionsmittel zur Verfügung zu stellen, wird eine Mischung vorgeschlagen, umfassend mindestens 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mi-

schung, Zitronensäure, und 0,1 - 75 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, einer Zusatzmischung, umfassend Äpfelsäure und/oder Weinsäure.

EP 2 039 750 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung zum Entkalken, Reinigen und/oder Desinfizieren sowie deren Verwendung.

[0002] Gattungsgemäße Mischungen sind in großer Vielzahl aus dem Stand der Technik bekannt. Eines der sicherlich bekanntesten Entkalkungsmittel ist der Einsatz reiner Zitronensäure. Jedoch ist insbesondere deren Entkalkungsleistung nicht so hoch wie gewünscht, das heißt insbesondere bei starken Verkalkungen müssen entsprechend verkalkte Oberflächen mehrmals mit einer Zitronensäurelösung behandelt werden. Ein zitronensäurehaltiges Reinigungsmittel, welches insbesondere auch für Reinigung verkalkter, senkrechter Flächen geeignet ist, ist in der DE 43 11 713 C1 offenbart. Das dort offenbarte Reinigungsmittel umfasst 10 - 35 % Zitronen- oder Weinsäure sowie Glycerin, Ethylenglycol, Propylenglycol oder Polyethylenglycol 300 - 400.

[0003] Weiterhin ist beispielsweise aus der DE 23 59 095 C2 ein Reinigungs- und Entkalkungsmittel sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung bekannt, wobei dieses insbesondere für die Reinigung von Waschbecken oder dergleichen geeignet sein soll. Das dort offenbarte Reinigungs- und Entkalkungsmittel umfasst mindestens eine Mineralsäure sowie 0,5 - 50 Gew.-% eines alkoxylierten Amins in wässriger Lösung, wobei zusätzlich eine organische Säure, ein organisches Säureanhydrid oder ein Salz einer organischen Säure zugesetzt sein kann, um eine Verdickungswirkung eines ethoxylierten oder propoxylierten tertiären Amins zu verbessern. Als organische Säure kann beispielsweise Zitronensäure oder Weinsäure eingesetzt werden.

[0004] Darüber hinaus sind auf dem Markt auch Entkalker auf Basis von Zitronensäure bekannt, welche als weiteres Zusatzmittel Amidosulfonsäure aufweisen. Hierdurch soll der Entkalkungsvorgang beschleunigt werden.

[0005] Trotz der aus dem Stand der Technik bekannten verschiedenen Entkalkungs-, Reinigungs- und/oder Desinfizierungsmittel besteht weiterhin ein Bedarf an einfach zusammengesetzten Mitteln, welche kostengünstig, einfach einsetzbar und einfach verarbeitbar, insbesondere nicht oder wenig reizend, sind.

[0006] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine entsprechende Mischung in pulverförmiger Form und eine entsprechende flüssige Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Mischung zum Entkalken, Reinigen und/oder Desinfizieren, umfassend mindestens etwa 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, Zitronensäure, und etwa 0,1 - 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, einer Zusatzmischung, umfassend Äpfelsäure und/oder Weinsäure. Soweit in der vorliegenden Erfindung von Gewichtsprozenten die Rede ist, beziehen sich diese stets auf die Gesamtmenge der erfindungsgemäßen Mischung. Die Bestandteile der

Zusatzmischung sind dabei selbstverständlich nicht nochmalig von der Mischung umfasst.

[0008] Überraschenderweise weist die erfindungsgemäße Mischung einen synergistischen Effekt im Vergleich mit dem Einsatz reiner Zitronensäure einerseits und Äpfelsäure beziehungsweise Weinsäure andererseits im Hinblick auf die insbesondere Entkalkungsleistung auf. So werden mit der erfindungsgemäßen Mischung Entkalkungsleistungen bereits nach einer einmaligen Reinigung erzielt, welche über die Entkalkungsleistungen reiner Zitronensäure andererseits, aber auch bekannter Schnellentkalker umfassend neben Zitronensäure Amidosulfonsäure, hinausgehen. Die erfindungsgemäße Mischung zeigt eine sehr schnelle Kalkauflösung von Kalkflecken auf Oberflächen, beispielsweise in Kaffeemaschinen, Wasserkochern, Warmwassergeräten, aber auch sonstigen Oberflächen insbesondere in Sanitäreinrichtungen, im Küchenbereich oder in Waschmaschinen.

[0009] Bevorzugt umfasst die Zusatzmischung der erfindungsgemäßen Mischung dabei sowohl Äpfelsäure als auch Weinsäure, wobei bevorzugt das Gewichtsverhältnis von Äpfelsäure zu Weinsäure in einem Bereich von etwa 1 : 6 bis 6 : 1, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 0,8 : 1 bis 4 : 1, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3,8 : 1 liegt. Die Zusatzmischung kann dabei grundsätzlich Äpfelsäure, Weinsäure, aber auch weitere Carbonsäuren wie Milchsäure oder Maleinsäure umfassen. Jedoch haben die Erfinder festgestellt, dass bei Einsatz von Äpfelsäure und Weinsäure nicht zu erwartende Verbesserungen der Entkalkungsleistung der erfindungsgemäßen Mischung feststellbar sind. Besonders bevorzugt sind dabei Zusatzmischungen, welche Äpfelsäure im Überschuss, bezogen auf die eingesetzte Gewichtsmenge, im Vergleich zu Weinsäure aufweisen.

[0010] Die erfindungsgemäße Mischung umfasst weiterhin insbesondere ein Puffermittel. Das Puffermittel kann dabei aus dem Stand der Technik bekannten Puffermitteln ausgewählt sein, und schließt insbesondere anorganische und organische Puffersubstanzen ein. Als Puffermittel eingesetzt werden können beispielsweise Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, insbesondere aber auch phosphorhaltige Verbindungen, ein- und mehrwertige Salze wie Silikate, Carbonate und Borate, bestimmte Säuren und Basen, Zitate, Tartrate und bestimmte Acetate. Die vorgenannte Aufzählung soll dabei nicht einschränkend sein. Puffermittel sind auf dem Fachgebiet dem angesprochenen Fachmann jeweils bekannt, wobei dieser für den jeweiligen Einsatzzweck geeignete Puffermittel auswählen, und diese insbesondere auch im Hinblick auf der von der Mischung umfassten organischen Säuren wie Zitronensäure, Äpfelsäure und Weinsäure sowie weiteren möglichen Zusatzstoffen im Hinblick auf eine Kompatibilität mit diesen auswählen wird. Besonders bevorzugt als Puffermittel sind dabei Salze organischer Säuren mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Trinatriumcitrat. Das Puffermittel kann in

der erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt in einer Menge von etwa 0,5 - 10 Gew.-%, weiter bevorzugt etwa 1,0 bis etwa 5 Gew.-%, noch weiter bevorzugt etwa 1,5 bis etwa 4 Gew.-% eingesetzt sein.

[0011] Aber auch der Zusatz sonstiger weiterer Zusatzstoffe in der erfindungsgemäßen Mischung, welche dem Fachmann auf dem vorliegenden Fachgebiet bekannt sind, können von der erfindungsgemäßen Mischung umfasst sein. Beispiele hierfür schließen, ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein, Tenside, Duftstoffe und Parfüme, Parfümträger, optische Aufheller, aber auch Farbmittel wie dispergierbare Pigmente und Farbstoffe ein. Ausdrücklich nicht umfasst von den vorgenannten Zusatzstoffen sind Lösemittel, sowohl wässrige als auch wasserfreie, wie beispielsweise Alkohole, Glycole und Glycolether. Diese können Bestandteil einer erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung, umfassend die erfindungsgemäße Mischung, sein. Auch die vorstehend beispielhaft angeführten Zusatzstoffe wird der angesprochene Fachmann vor dem Hintergrund der übrigen eingesetzten Mischungsbestandteile im Hinblick auf eine komplette Kompatibilität mit diesen auswählen und in entsprechenden, ausreichenden Mengen zusetzen, soweit gewünscht.

[0012] Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Mischung mindestens etwa 75 Gew.-%, bevorzugt mit etwa 80 Gew.-% Zitronensäure und mindestens etwa 3 Gew.-% der Zusatzmischung. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischung umfasst die Zusatzmischung etwa 1 bis etwa 30 Gew.-% Äpfelsäure und etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.-% Weinsäure, bevorzugt etwa 2 - 10 Gew.-% Äpfelsäure und etwa 0,5 - 5 Gew.-% Weinsäure, weiter bevorzugt etwa 5 - 9 Gew.-% Äpfelsäure und etwa 1 - 3 Gew.-% Weinsäure, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf die gesamte Mischung. Soll die erfindungsgemäße Mischung in Waschmaschinen eingesetzt werden, so umfasst die Zusatzmischung bevorzugt etwa 5 Gew.-% bis etwa 22 Gew.-%, weiter bevorzugt etwa 10 bis etwa 20 Gew.-% Äpfelsäure, und etwa 2 Gew.-% bis etwa 7 Gew.-% Weinsäure, jeweils bezogen auf die gesamte Menge der Mischung. Darüber hinaus können insbesondere noch Puffermittel von dieser umfasst sein.

[0013] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform, insbesondere für den Einsatz außerhalb von Waschmaschinen, beispielsweise bei der Entkalkung von Kaffeemaschinen und Wasserkochern, umfasst die erfindungsgemäße Mischung etwa 89 bis etwa 96 Gew.-% Zitronensäure und etwa 4 bis etwa 11 Gew.-% der Zusatzmischung, bestehend aus etwa 3 bis etwa 9 Gew.-% Äpfelsäure und etwa 1 bis etwa 7 Gew.-% Weinsäure. Weiter bevorzugt weist die vorstehend definierte erfindungsgemäße Mischung 0,5-5 Gew.-% Puffermittel, weiter bevorzugt etwa 2 Gew.-% bis etwa 4 Gew.-% Puffermittel, bevorzugt Trinatriumcitrat, auf.

[0014] Vorteilhafterweise ist die erfindungsgemäße Mischung wasserlöslich, aber auch sonstige nicht wässrige Lösemittel wie Alkohole, Glykole etc. oder Mischun-

gen dieser können eingesetzt werden, insbesondere wenn auch ein Einsatz der erfindungsgemäßen Mischung zur Reinigung schräger oder senkrechter Flächen gewünscht ist. Gegebenenfalls können dann als Zusatzstoffe entsprechende Lösevermittler noch zugegeben sein. Die Zubereitung einer wasserlöslichen Mischung kann einfach durch Mischung entsprechend vorgegebener Mengen der erfindungsgemäßen Mischung mit Wasser, bevorzugt deionisiertem Wasser, insbesondere unter Rühren, erfolgen.

[0015] Vorteilhafterweise liegt die Konzentration einer Lösung der erfindungsgemäßen Mischung in einem Bereich von etwa 10 g/l bis etwa 150 g/l, wobei die vorgenannten Zahlenwerte bedeuten, dass beispielsweise 10 g der erfindungsgemäßen Mischung in einem Liter Lösemittel, insbesondere Wasser, gelöst sind. Überraschenderweise haben die Erfinder gefunden, dass bestimmte Konzentrationsbereiche der erfindungsgemäßen Mischung in wässriger Lösung besonders vorteilhaft sind. So können bei bestimmten Konzentrationen der erfindungsgemäßen Mischung und insbesondere bei bestimmten Zusammensetzungen der Zusatzmischung Bereiche aufgefunden werden, welche ein maximales Kalklösevermögen zeigen. Wird beispielsweise als Zusatzmischung eine solche verwendet, in welcher das Gewichtsverhältnis von Äpfelsäure zur Weinsäure 1 : 3 beträgt, und wird eine Konzentration der erfindungsgemäßen Mischung von 50 g/l Wasser gewählt, so ist in einem Bereich von etwa 9 Gew.-% der Zusatzmischung, aber auch in einem Bereich zwischen 11 - 40 Gew.-% der Zusatzmischung ein hohes Kalklösevermögen festzustellen. Wird die Konzentration der erfindungsgemäßen Mischung auf 100 g/l erhöht, so zeigt die erfindungsgemäße Mischung ein besonders gutes Kalklösevermögen bei Zusatz des Zusatzgemisches in Bereichen von etwa 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%.

[0016] Wird ein Gewichtsverhältnis von Äpfelsäure zu Weinsäure von 1 : 1 gewählt, so kann ein besonders hohes Kalklösevermögen bei einer Konzentration von 20 g/l der erfindungsgemäßen Mischung in Wasser in einem Bereich von etwa 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% Zusatzmischung aufgefunden werden, bei einer Konzentration von 50 g/l der Mischung in Wasser hingegen ein besonders hohes Kalklösevermögen bei Zusatz der Zusatzmischung in einem Bereich von etwa 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% mit einem ausgeprägten Maximum zwischen 18 Gew.-% bis etwa 22 Gew.-%. Wird die Konzentration weiter erhöht auf 100 g der genannten Mischung pro Liter Wasser, so konnte einerseits in einem Bereich von etwa 6 Gew.-% bis 14 Gew.-% und andererseits in einem Bereich von etwa 25 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-% Zusatz der Zusatzmischung ein besonders hohes Kalklösevermögen gefunden werden.

[0017] Wird hingegen die Zusatzmischung derart gewählt, dass die Zusatzmischung ein Gewichtsverhältnis Äpfelsäure zur Weinsäure von etwa 3 : 1 aufweist, so wird bei einer Konzentration von 50 g der Mischung pro

Liter Wasser ein besonders hohes Kalklösevermögen in Bereichen von etwa 4 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-% beziehungsweise etwa 20 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-% der Zusatzmischung erhalten, wobei bei einer weitergehenden Erhöhung der Konzentration der erfindungsgemäßen Mischung auf 100 g pro Liter Wasser der Bereich des sehr guten Kalklösevermögens bei Zusatz von etwa 4 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-% und etwa 45 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% Zusatzmischung feststellbar ist.

[0018] Die vorgenannten bevorzugten Bereiche betreffend die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Mischung zeigen, dass im Hinblick auf die Zurverfügungstellung einer möglichst kostengünstigen, insbesondere pulverförmigen erfindungsgemäßen Mischung die Zusatzmischung in einer Menge in einem Bereich von etwa 3 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Mischung enthalten sein sollte, wobei hier bevorzugt das Gewichtsverhältnis zwischen Äpfel- und Weinsäure in einem Bereich von etwa 0,8 : 1 bis etwa 4 : 1 gewählt sein sollte.

[0019] Die vorliegende Erfindung betrifft neben einer insbesondere pulverförmigen Mischung auch eine flüssige Zusammensetzung, umfassend die erfindungsgemäße Mischung sowie mindestens ein Lösemittel. Bevorzugt ist das Lösemittel dabei Wasser, es können jedoch auch wasserfreie Lösemittel beziehungsweise wässrige Lösungen, welche neben Wasser sonstige Lösemittel aufweisen, eingesetzt werden. Die Konzentration der erfindungsgemäßen Mischung wird dabei in einem Bereich von etwa 10 g bis etwa 150 g pro Liter Lösemittel beziehungsweise Lösemittelmischung gewählt. Durch die Zurverfügungstellung einer flüssigen Zusammensetzung kann den Benutzern sogleich ein gebrauchsfertiges Produkt angeboten werden, was insbesondere zur Reinigung von Oberflächen etc. eingesetzt werden kann, beispielsweise auch in Sprühflaschen oder Ähnlichem. Wird dagegen beispielsweise die Entkalkung eines Wasserkochers oder einer Waschmaschine gewünscht, wird vorzugsweise die pulverförmige erfindungsgemäße Mischung zum Einsatz gelangen, welche einfach in den Wasserkocher beziehungsweise den Einfüllschacht der Waschmaschine eingegeben wird und nachfolgend der Behälter mit Wasser gefüllt beziehungsweise die Waschmaschine in einem üblichen Waschprogramm, bevorzugt bei einem Programm mit Temperaturen von mehr als 30 °C, gefüllt beziehungsweise betrieben wird, um eine Entkalkung zu erzielen. Gegebenenfalls sind die Entkalkungsvorgänge gerade bei sehr hartnäckig und festgesetztem Kalk auch wiederholbar.

[0020] Die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung weist dabei bevorzugt einen pH-Wert in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 4, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 1,5 bis etwa 3,5, vor deren Einsatz auf. Nach Durchführung einer Entkalkung kann der pH-Wert etwas unter den vorgenannten Werten liegen, wird jedoch bevorzugt mindestens 1,5 betragen.

[0021] Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen pulverförmigen

Mischung und einer erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung zur Entkalkung, Reinigung und/oder Desinfizierung von Oberflächen. Oberflächen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sehr weit zu verstehen, und umfassen auch Oberflächen von Geräten oder Geräteteilen, wie beispielsweise von Kaffeemaschinen, Wasserkochern, Waschmaschinen oder Ähnlichem. Die erfindungsgemäße Mischung und Zusammensetzung ist dabei sowohl zur Reinigung von weichen als auch harten Oberflächen geeignet. Harte Oberflächen, die durch die erfindungsgemäße Mischung und Zusammensetzung auch gereinigt werden können, sind solche, welche in Sanitäreinrichtungen oder Kucheneinrichtungen aufzufinden sind, wie Arbeitsoberflächen, Fliesen, Kacheln, Feinsteinzeug oder Ähnliches, aber auch Oberflächen von Duschkabinen, Bade- und Duschwannen, Waschbecken, Bidets, Toiletten und sonstiges Badzubehör wie Ablagen, Vorhänge, Duschtüren, Duschstangen etc. Aber auch Verkalkungen innerhalb von Vasen oder sonstigen Gefäßen können mit der erfindungsgemäßen Mischung und flüssigen Zusammensetzung entfernt werden.

[0022] Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert. Die Figuren zeigen im Einzelnen:

Fig. 1 Vergleich der Entkalkungsleistung verschiedener handelsüblicher und erfindungsgemäßer Zusammensetzungen;

Fig. 2 Vergleich des Kalklösevermögens bei unterschiedlichen Konzentration und Gewichtsverhältnissen in der eingesetzten Zusatzmischung;

Fig. 3 Vergleichsbeispiel betreffend die Entkalkung einer Kaffeemaschine mit reiner Zitronensäure in einer Konzentration von 15 g in 300 ml Leitungswasser;

Fig. 4 Beispiel der Entkalkungsleistung einer erfindungsgemäßen Mischung in einer Konzentration von 15 g in 300 ml Leitungswasser anhand der Entkalkung einer Kaffeemaschine;

Fig. 5 Vergleichsbeispiel betreffend die Entkalkung einer Kaffeemaschine mit reiner Zitronensäure in einer Konzentration von 15g in 500 ml Leitungswasser;

Fig. 6 Beispiel der Entkalkungsleistung einer erfindungsgemäßen Mischung in einer Konzentration von 15 g in 500 ml Leitungswasser anhand der Entkalkung einer Kaffeemaschine.

[0023] Zunächst sei darauf hingewiesen, dass die Erfindung nicht auf die in den Figuren gezeigten Mischungen und flüssigen Zusammensetzungen beschränkt ist.

Vielmehr sind die jeweils in der Beschreibung einschließlich der Figurenbeschreibung und den weiteren Beispielen offenbarten Merkmale mit denjenigen Mischungen und erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wie diese den Figuren zugrunde liegen, betreffend deren Merkmale kombinierbar.

[0024] Im Folgenden seien die Verfahren für die Bestimmung des Kalklösevermögens als auch die Entkalkungsleistung in der praktischen Anwendung näher beschrieben:

Carrara-Marmorplatten mit einer Größe von 10 x 20 cm (Lieferant: Michael Kleibrink, Gartenweg 10, 34439 Peckelsheim) wurden ausgewogen und nachfolgend auf eine in einem 2 l-Becherglas befindliche Lochplatte gestellt. Anschließend wurden wässrige Zusammensetzungen bestimmter Konzentrationen in das Becherglas gegeben, die im Becherglas befindliche Lösung auf etwa 90 °C erhitzt und mit 750 U/min mittels eines üblichen Magnetrührers gerührt. Nach 30 min wurde die Marmorplatte aus der Lösung genommen, unter kaltem Wasser abgespült und für eine Stunde bei 120 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nachfolgend wurde deren Gewicht bestimmt, so dass aus der Gewichtsänderung eine prozentuale Gewichtsabnahme ermittelt werden kann. Je höher die dabei ermittelte Prozentzahl, um so besser das Kalklösevermögen. Es wurde stets mindestens eine Doppelbestimmung vorgenommen.

[0025] Zur Bestimmung der Entkalkungsleistungen unter Praxisbedingungen wurden handelsübliche Kaffeemaschinen (Krups, ProAroma F309 7C10; Braun, AroMaster KF47 Typ 4069), welche kalkfrei waren, mit 147 l Leitungswasser mit einer Härte von etwa 16 °dH verkalkt. Nachfolgend wurden die zu untersuchenden flüssigen Entkalkungs-Zusammensetzungen in einer Menge von 300 ml oder 500 ml in die verkalkten Kaffeemaschinen gegeben, und die durchgelaufene wässrige, nunmehr gelösten Kalk enthaltene Lösung in 50 ml-Portionen aufgefangen. Von diesen 50 ml-Portionen wurde dann der Calciumgehalt, Magnesiumgehalt als auch der pH-Wert nach üblichen Methoden bestimmt. Jeder Versuch wurde drei- beziehungsweise vierfach wiederholt, und die entsprechenden Ergebnisse gemittelt. Dabei wurde die zu untersuchende wässrige Entkalker-Zusammensetzung bis zu acht mal in einer Menge von 300 ml beziehungsweise 500 ml durch eine verkalkte Kaffeemaschine durchlaufen gelassen.

Untersuchte Mischungen beziehungsweise flüssige Zusammensetzungen:

[0026] Zum Vergleich wurden Lösungen von 15 g reiner Zitronensäure (bezogen von Kraemer & Martin GmbH, Sankt Augustin, Deutschland), in den Figuren mit HCitr bezeichnet, in einer Menge von 15 g in 500 ml be-

ziehungsweise 300 ml Leitungswasser von etwa 16 °dH (wurde durchgängig verwendet) untersucht. Des Weiteren wurde ein so genannter "Schnellentkalker" als Vergleich untersucht, welcher sich zusammensetzt aus 88 Gew.-% Zitronensäure, 6 % Trinatriumcitrat und 6 Gew.-% Amidosulfonsäure (Hersteller ist Anmelder), und in einer Menge von 15 g in 500 ml beziehungsweise 300 ml Leitungswasser gelöst wurde. Darüber hinaus wurden drei erfindungsgemäße Mischungen hergestellt. Die erste erfindungsgemäße Mischung wies dabei 92 Gew.-% Zitronensäure, 6 Gew.-% Äpfelsäure und 2 Gew.-% Weinsäure auf (Äpfelsäure und Weinsäure bezogen über Rewe Food Ingredients Handelsgesellschaft mbH, Köln, Deutschland). Des Weiteren wurde eine zweite Mischung hergestellt, welche 89 Gew.-% Zitronensäure, 6 Gew.-% Äpfelsäure, 2 Gew.-% Weinsäure und 3 Gew.-% Trinatriumcitrat als Puffermittel aufwies. Diese erfindungsgemäßen Mischungen werden in der Fig. 1 mit "Express-Entkalker" bezeichnet. Als Abkürzungen für Äpfelsäure ist in den Figuren die Bezeichnung HMalic, für Weinsäure die Bezeichnung HTartr, und für das Puffermittel Trinatriumcitrat die Bezeichnung NaCitr gewählt. Dabei wurde die Puffermittel enthaltene Mischung in einer Menge von 15 g in 500 ml Leitungswasser gelöst, wohingegen die puffermittelfreie Mischung einerseits eine Menge von 15 g in 300 ml Leitungswasser, andererseits in 500 ml Leitungswasser gelöst wurde. Für die vorgenannten Mischungen sind in Fig. 1 die Entkalkungsleistungen nach einem ersten Durchlauf bezogen auf die vollständige Entkalkung durch eine wie vorstehend beschrieben verkalkte Kaffeemaschine im prozentualen Vergleich gegenübergestellt. In den Fig. 3 bis 6 hingegen ist die Entkalkungsleistung im praktischen Betrieb bei der Entkalkung von Kaffeemaschinen für eine Vergleichslösung mit 15 g gelöster Zitronensäure in 300 ml (Fig. 3) beziehungsweise 500 ml (Fig. 5) Leitungswasser zu einer erfindungsgemäßen Mischung mit 92 Gew.-% Zitronensäure, 6 Gew.-% Äpfelsäure und 2 Gew.-% Weinsäure, ebenfalls gelöst in einer Menge von 15 g in 300 ml (Fig. 4) beziehungsweise 500 ml (Fig. 6) Leitungswasser, gegenübergestellt.

[0027] Darüber hinaus wurde eine Versuchsreihe zur Bestimmung des Kalklösevermögens an Marmorplatten derart durchgeführt, dass ausgehend von reiner Zitronensäure Zusätze an der Zusatzmischung, enthaltend Äpfelsäure und Weinsäure in bestimmten Gewichtsverhältnissen, in einer Menge aufsteigend bis 100 Gew.-%, ermittelt wurde. Hierdurch ist ein Vergleich des Kalklösevermögens unterschiedlichster Mischungen unmittelbar mit reiner Zitronensäure einerseits und andererseits Zusatzmischungen mit Äpfelsäure und Weinsäure ermittelbar. Das Gewichtsverhältnis von Äpfelsäure zu Weinsäure wurde dabei im Bereich von 1 : 3, 1 : 1 und 3 : 1 gewählt. Die entsprechenden Ergebnisse sind Fig. 2 zu entnehmen.

[0028] Wie zunächst Fig. 1 zu entnehmen ist, ist die Entkalkungsleistung, gemessen an Kaffeemaschinen im praktischen Betrieb wie vorstehend beschrieben, nach

einem ersten Durchlauf für die erfindungsgemäße Express-Entkalker-Mischung beziehungsweise die entsprechende flüssige Zusammensetzung, in einer Konzentration von 15 g der Mischung in 500 ml Leitungswasser mit Abstand am höchsten, wobei auch eine gepufferte Express-Entkalker-Mischung beziehungsweise flüssige Zusammensetzung eine bessere Entkalkungsleistung als der aus dem Stand der Technik bekannte und vergleichsweise aufgeführte Schnellentkalker, aber auch im Vergleich zu reiner Zitronensäure, aufweist. Bemerkenswert dabei ist, dass eine Erhöhung der Konzentration des Express-Entkalkers nicht zu einer Erhöhung der Entkalkungsleistung führt, wie aus dem Beispiel mit einer Konzentration von 15 g der Entkalkermischung und 300 ml Leitungswasser ersichtlich ist. Insbesondere wenn man die Entkalkungsleistung zwischen dem erfindungsgemäßen Express-Entkalker und reiner Zitronensäure in einer Konzentration von jeweils 15 g in 500 ml Leitungswasser betrachtet, ist eine etwa 50 % höhere Entkalkungsleistung feststellbar. Wird hingegen die Konzentration auf jeweils 15 g in 300 ml Leitungswasser gelöst geändert, so weist der erfindungsgemäße Express-Entkalker zwar immer noch eine höhere Entkalkungsleistung auf, jedoch sind hier die feststellbaren Unterschiede nicht so groß.

[0029] Fig. 3 zeigt nun die Entkalkungsleistung anhand der mehrfachen Reinigung einer verkalkten Kaffeemaschine mit einer Lösung von 15 g Zitronensäure in 300 ml Leitungswasser, Fig. 5 entsprechend mit einer Lösung von 15 g Zitronensäure in 500 ml Leitungswasser. Dabei sind auf der linken und rechten Y-Achse die Gehalte des ermittelten Calciums und des ermittelten Magnesiums aufgetragen. Fig. 4 und Fig. 6 zeigen ein entsprechendes Diagramm betreffend die Entkalkungsleistung einer erfindungsgemäßen Mischung beziehungsweise wässrigen Zusammensetzung des Express-Entkalkers in einer Konzentration von 15 g in 300 ml beziehungsweise 500 ml Leitungswasser. Aus dem Vergleich der Fig. 3 und 4 beziehungsweise Fig. 5 und Fig. 6 wird ersichtlich, dass bei jedem Durchlauf der Entkalker-Lösung, ausgehend von der ersten Entkalkung bis zur achten Entkalkung, der erfindungsgemäße Express-Entkalker eine bessere Entkalkungsleistung. Dabei ist nach einem fünften Umlauf von 300 ml beziehungsweise 500 ml Express-Entkalker durch die zu entkalkende Kaffeemaschine der Entkalkungsvorgang im Wesentlichen abgeschlossen, wohingegen bei dem Vergleichsbeispiel insbesondere der Magnesiumgehalt durch nachfolgende Entkalkungen bis zur achten Entkalkung weiter anstieg.

[0030] Fig. 2 schließlich gibt einen Überblick über die Abhängigkeit des Kalklösevermögens von zitronensäurehaltigen Mischungen, welchen eine Zusatzmischung aus Äpfelsäure und Weinsäure in unterschiedlichen Gewichtsanteilen zugegeben wurde. Bei einer Konzentration von 50 g der jeweiligen Mischung beziehungsweise reinen Zitronensäure, bezogen auf 500 ml Leitungswasser, ist, wie Fig. 2 zu entnehmen ist, ein höheres Kalklösevermögen, festgestellt an Marmorplatten gemäß dem

vorstehend beschriebenen Verfahren, im Vergleich zu Lösungen von 25 g in 500 ml Leitungswasser beziehungsweise zu lediglich 10 g in 500 ml Leitungswasser festzustellen. Dabei zeigen sich bei Konzentrationen der wässrigen Lösungen von 50 g in 500 ml Wasser ausgeprägte Maxima. So ist bei einem Gewichtsverhältnis von Äpfelsäure zu Weinsäure von 1 : 3 mit einer Konzentration von 50 g in 500 ml Wasser ein maximales Kalklösevermögen in einem Bereich von etwa 8 bis etwa 12 Gew.-% Zusatzmischung festzustellen, und ein weiteres Maximum in einem Bereich von etwa 28 Gew.-% bis etwa 32 Gew.-%. Wird hingegen der Gewichtsanteil von Äpfelsäure zu Weinsäure auf 1 : 1 geändert, ist bei ansonsten gleich bleibenden Bedingungen ein nur schwach ausgeprägtes Maximum in einem Bereich von etwa 8 bis etwa 12 Gew.-% der Zusatzmischung und ein breites Maximum in einem Bereich von etwa 25 Gew.-% bis etwa 45 Gew.-% festzustellen. Wird hingegen ein Gewichtsanteil von Äpfelsäure zu Weinsäure von 3 : 1 bei ansonsten gleich bleibenden Bedingungen gewählt, so ist ein erstes kleines Maximum in einem Bereich von etwa 6 bis etwa 10 Gew.-% der Zusatzmischung, welches auch bei den Gewichtsanteilen von Äpfelsäure zu Weinsäure von 1 : 3 und 1 : 1 ansatzweise ersichtlich war, sowie im Übrigen ein sehr breites Maximum in einem Bereich von etwa 45 Gew.-% bis etwa 75 Gew.-% der Zusatzmischung festzustellen.

[0031] Wird eine Konzentration von 25 g in 500 ml Leitungswasser gewählt, zeigt sich bei einem Gewichtsanteil von Äpfelsäure zu Weinsäure von 3 : 1 ein ausgeprägtes Maximum in einem Bereich von etwa 6 Gew.-% bis etwa 9 Gew.-%, ein weiteres breiteres Maximum in einem Bereich von etwa 25 bis etwa 35 Gew.-% und ein weiteres breites Maximum mit einem Gewichtsprozentbereich von etwa 45 bis etwa 70 Gew.-% der Zusatzmischung. Bei einem Gewichtsanteil von Äpfelsäure zu Weinsäure von 1 : 1 bei ansonsten identischen Bedingungen ist so gut wie kein Maximum mehr feststellbar, und bei einem Gewichtsanteil von Äpfelsäure zu Weinsäure von 1 : 3 ist ein erstes Nebenmaximum in einem Bereich von etwa 13 bis etwa 17 Gew.-% und ein Hauptmaximum in einem Gewichtsprozentbereich von etwa 22 bis etwa 30 Gewichtsprozent zu erkennen.

[0032] Fig. 2 zeigt deutlich, dass bestimmte Gewichtsprozentbereiche der Zusatzmischung entscheidenden Einfluss auf das Kalklösevermögen der erfindungsgemäßen Mischung beziehungsweise flüssigen Zusammensetzung zeitigen, und dass darüber hinaus neben dem Grundsatz, dass eine Erhöhung der Konzentration stets zu höheren Kalklösevermögen führt, auch der Gewichtsanteil von Äpfelsäure zu Weinsäure von entscheidendem Einfluss ist.

[0033] Gemein ist den untersuchten Konzentrationen von 25 g und 50 g, in jeweils 500 ml Leitungswasser gelöst, dass im Bereich zwischen etwa 6 und etwa 11 Gew.-% ein Maximum oder Nebenmaximum feststellbar ist. Schon bei diesen geringen Zusatzmengen an Zusatzmischung ist eine erhebliche Verbesserung des Kalklö-

severmögens im Vergleich zu reiner Zitronensäure festzustellen. Insbesondere auch im Hinblick auf die Kosten eines wirtschaftlich herzustellenden und zu vertreibenden Entkalkungs- beziehungsweise Desinfektions- und Reinigungsmittels sind daher allgemein Mischungen von Zitronensäure mit einem Zusatz einer Zusatzmischung in einem Bereich von etwa 3 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% bei durchaus auch variierenden Gewichtsanteilen von Äpfelsäure zu Weinsäure optimal. Zudem können gerade auch im Hinblick auf die Verträglichkeit/Reizung einer entsprechenden Mischung beziehungsweise flüssigen Zusammensetzung einer derartigen Mischung noch entsprechende Puffermittel, aber auch sonstige Zusatzstoffe zugesetzt sein. Flüssige Zusammensetzungen gemäß der vorliegende Erfindung können dabei insbesondere auch in Form von Konzentraten vorliegen, wobei dann der Anwender eine Verdünnung mit idealerweise deionisiertem Wasser, aber auch üblichem Leitungswasser auf die gewünschten Konzentrationen, insbesondere Konzentrationsbereiche von etwa 20 g bis etwa 100 g in einem Liter Wasser, weiter bevorzugt etwa 22 g bis etwa 50 g in einem Liter Wasser, vornehmen kann.

[0034] Durch die erfindungsgemäße Mischung wird somit in Hinblick auf das Kalkablösevermögen effektiveres, kostengünstigeres und auch gut zu handhabendes Mittel zur Verfügung gestellt. Da entsprechende Lösungen darüber hinaus auch eine bakterien- oder virenabtötende Wirkung aufweisen, sind die entsprechenden Mischungen und flüssigen Zusammensetzungen gleichzeitig auch zur Reinigung und/oder Desinfizierung von Oberflächen jeglicher Art geeignet.

Patentansprüche

1. Mischung zum Entkalken, Reinigen und/oder Desinfizieren, umfassend mindestens 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, Zitronensäure und 0,1 - 75 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, einer Zusatzmischung, umfassend Äpfelsäure und/oder Weinsäure.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusatzmischung Äpfelsäure und Weinsäure umfasst.
3. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von Äpfelsäure zu Weinsäure in einem Bereich von etwa 1 : 6 bis etwa 6 : 1 liegt.
4. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese weiterhin mindestens ein Puffermittel umfasst.
5. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mischung mindestens 75 Gew.-% Zitronensäure und

mindestens 3 Gew.-% der Zusatzmischung umfasst.

6. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusatzmischung 1 bis 30 Gew.-% Äpfelsäure und 0,5 - 10 Gew.-% Weinsäure umfasst.
7. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese wasserlöslich ist.
8. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration dieser Lösung in einem Bereich von etwa 10 g/l bis etwa 150 g/l liegt.
9. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 89 - 96 Gew.-% Zitronensäure und 4 - 11 Gew.-% der Zusatzmischung, bestehend aus 3 - 9 Gew.-% Äpfelsäure und 1 - 7 Gew.-% Weinsäure.
10. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend 12 bis 27 Gew.-% der Zusatzmischung, umfassend 10 bis 20 Gew.-% Äpfelsäure und 2 bis 7 Gew.-% Weinsäure.
11. Mischung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese 0,5 - 5 Gew.-% Puffermittel aufweist.
12. Flüssige Zusammensetzung, umfassend eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 sowie mindestens ein Lösemittel.
13. Flüssige Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Lösemittel Wasser ausgewählt ist.
14. Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 beziehungsweise einer flüssigen Zusammensetzung gemäß einem Ansprüche 12 bis 13 zur Entkalkung, Reinigung und/oder Desinfizierung von Oberflächen jedweder Art.

Entkalkungsleistung nach 1. Entkalkung bezogen auf die Summe Ca nach 5. bzw. 8. Entkalkung
Verkalkung der Kaffeemaschinen durch 147L Leitungswasser

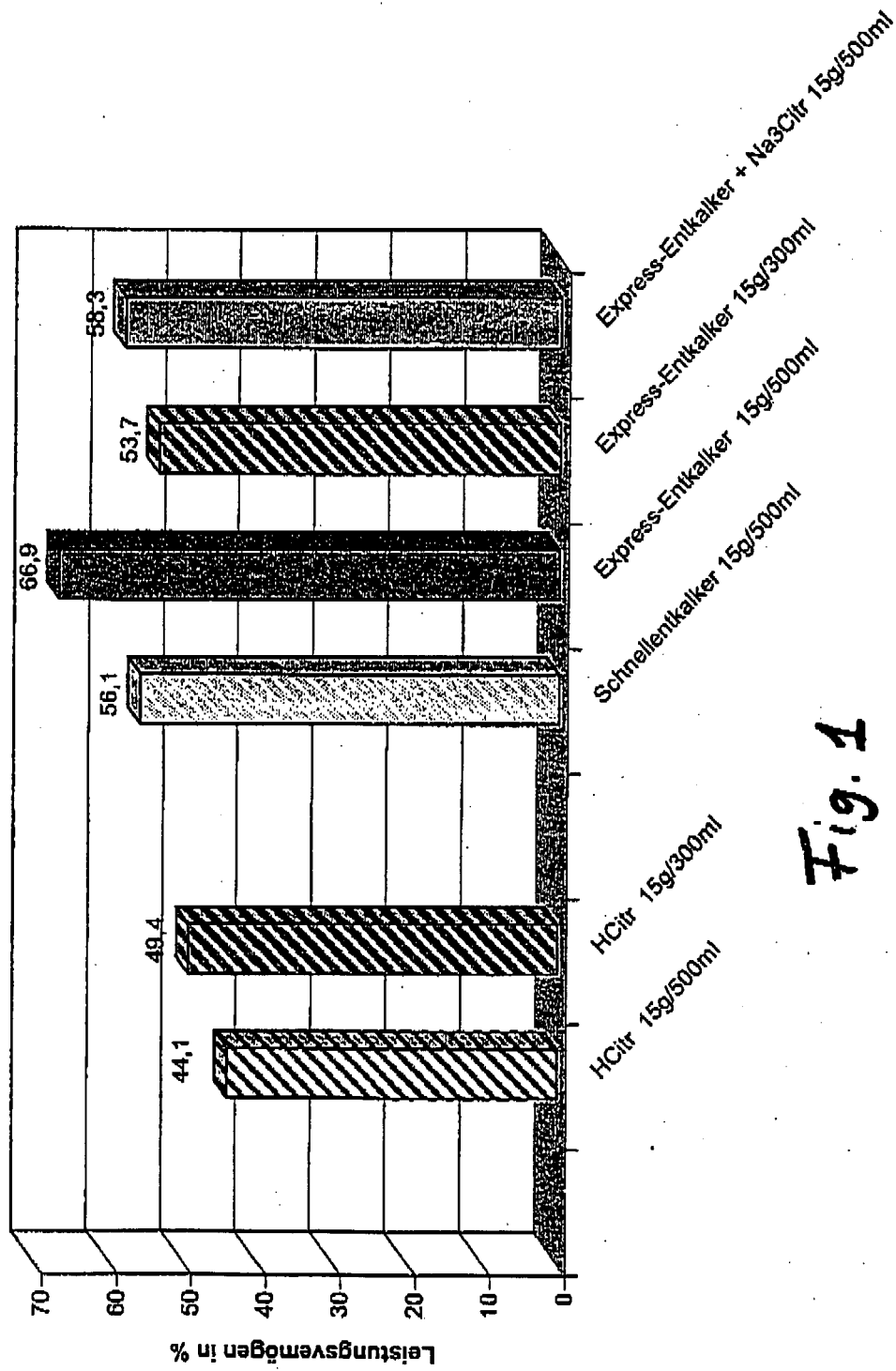
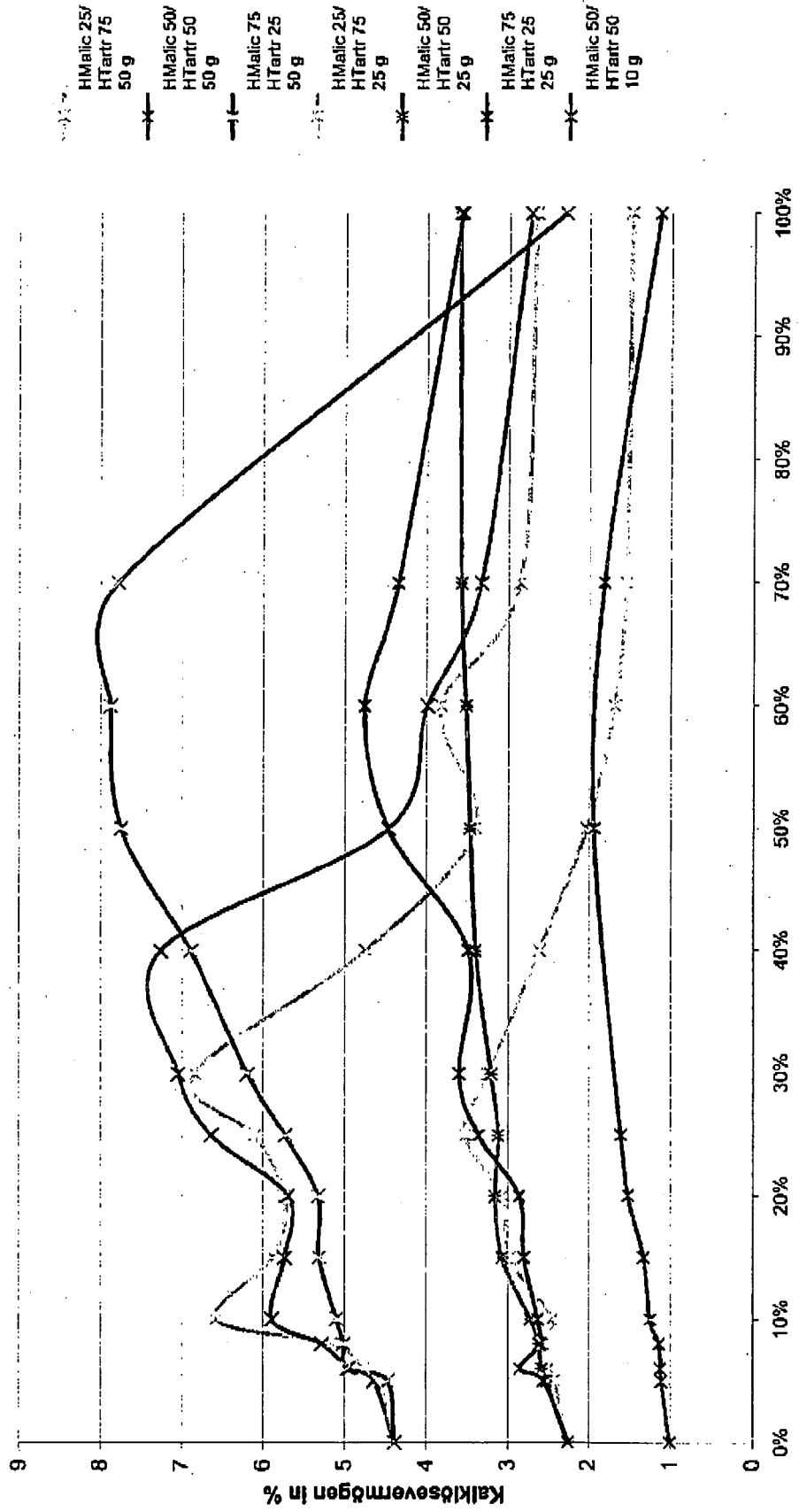


Fig. 1

**Kalklösevermögen bei verschiedenen Zusätzen von Wein- und Äpfelsäure zu Citronensäure
in verschiedenen Konzentrationen**



Zusatz Vergleichsmischung in Gew.-%

Fig. 2

Ca- bzw Mg- Gehalt nach Entkalkung mit je 15g HCitr/300 ml

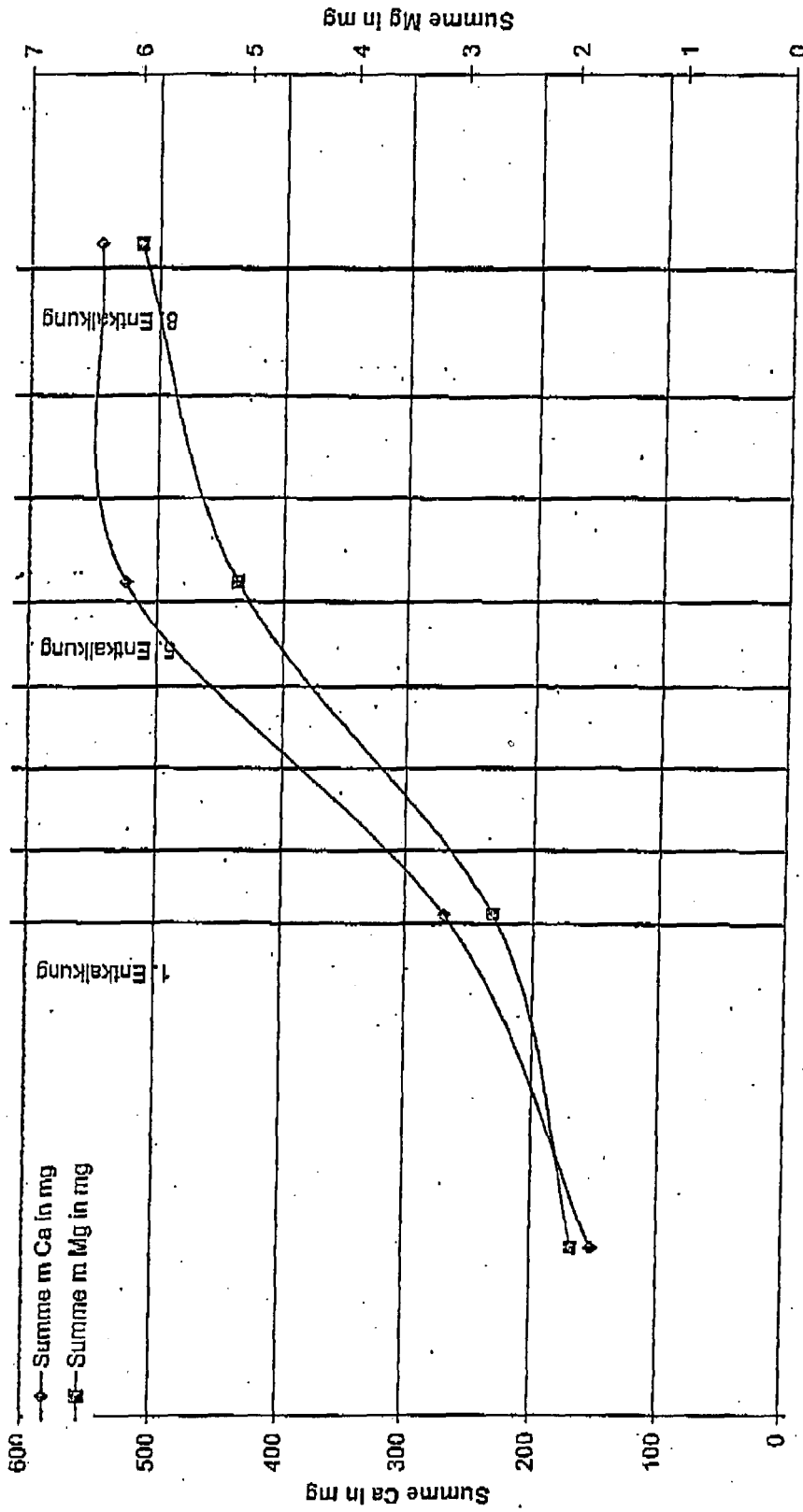


Fig. 3

Ca- bzw. Mg-Gehalt nach Entkalkung mit je 15 g/300 ml
Express-Entalker (ohne Puffermittel)

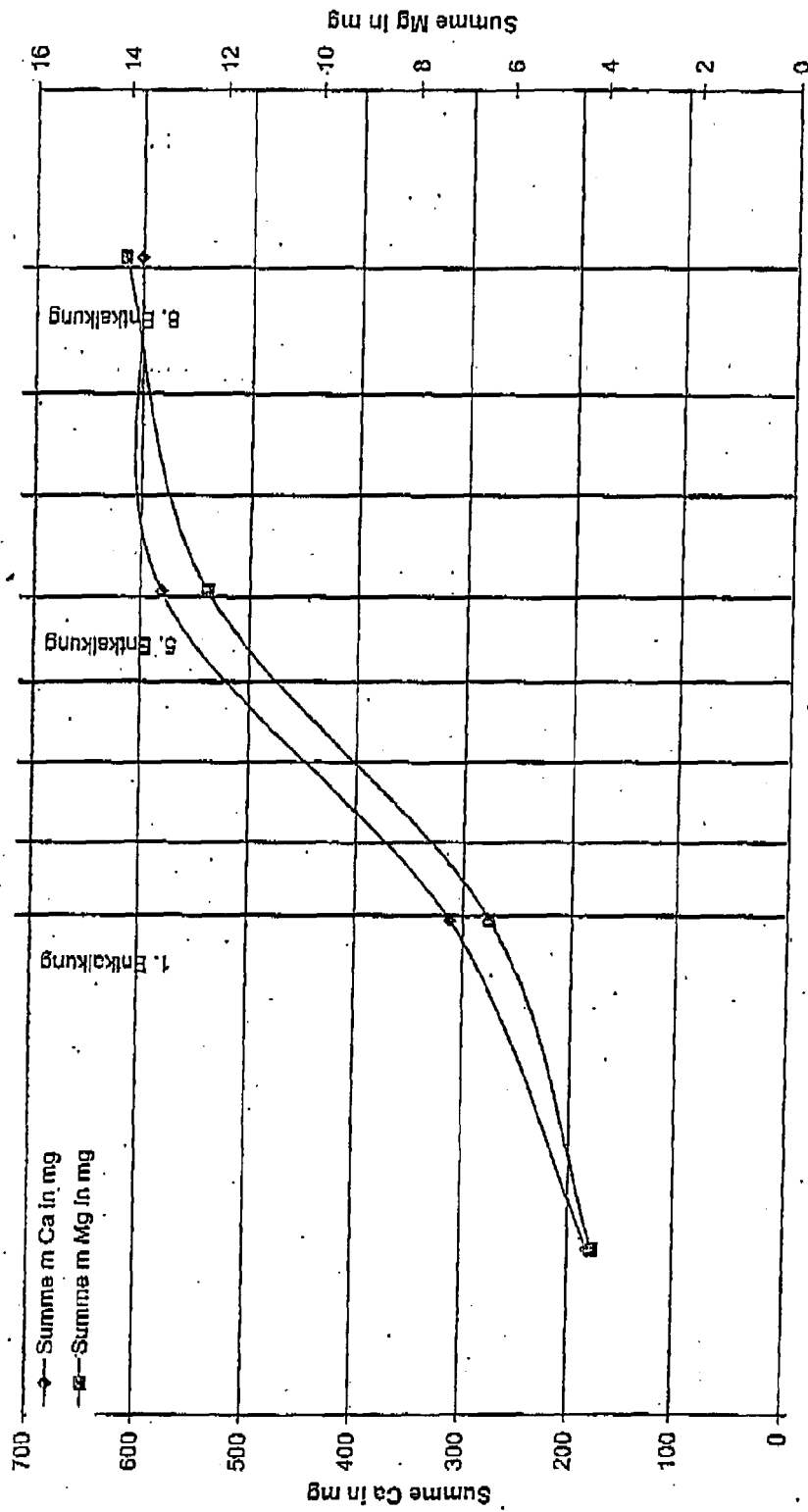


Fig. 4

Ca- bzw Mg- Gehalt nach Entkalkung mit je 15g HCltr/500ml

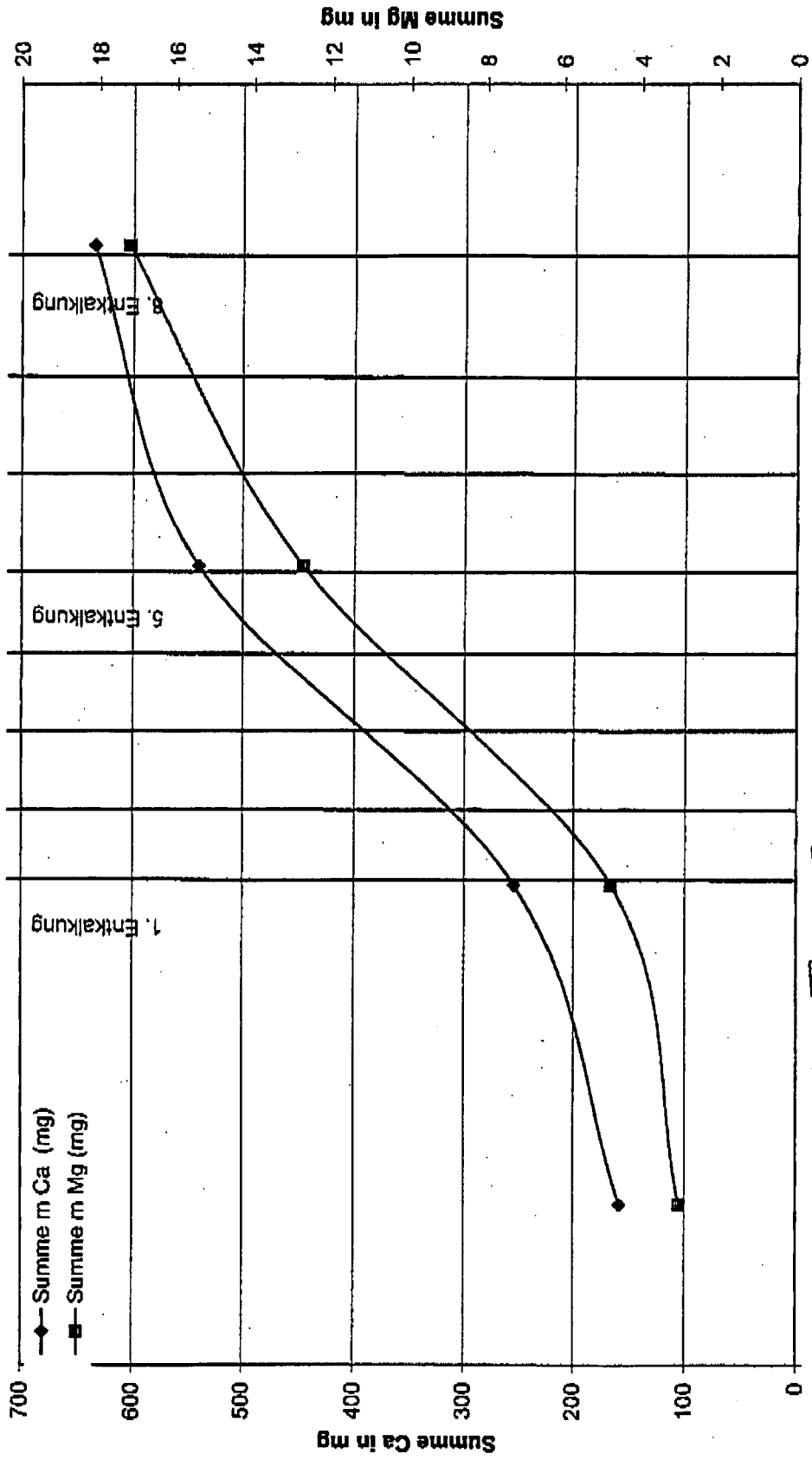


Fig. 5

Ca- bzw Mg- Gehalt nach Entkalkung mit je 15g Wcz II 54-1/500 ml

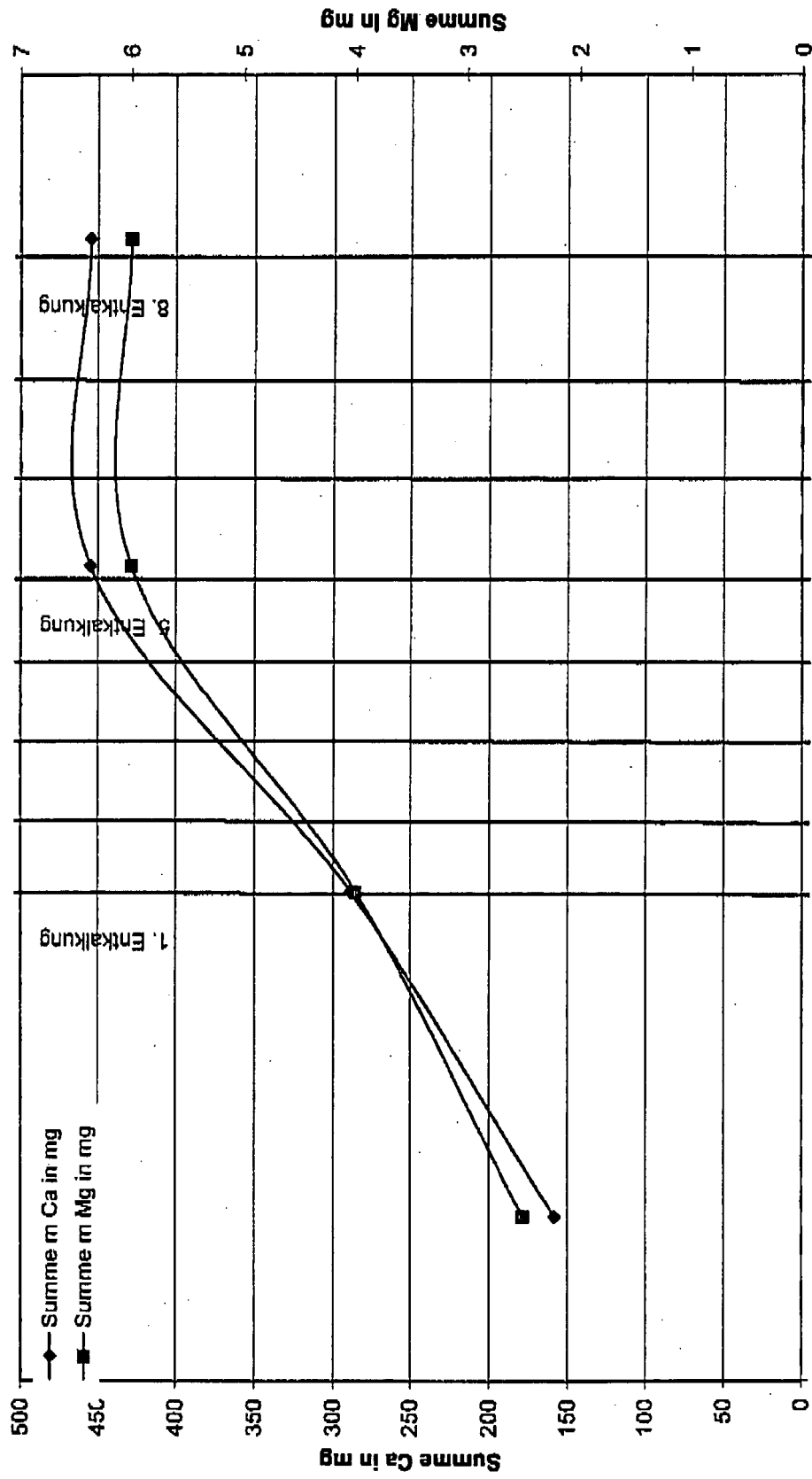


Fig. 6



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 08 01 6320

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 452 582 A (SAKURAI JIRO [JP]) 1. September 2004 (2004-09-01) * Beispiele Comp,Ex,3; Tabelle 1 *	1,8,12,13	INV. C11D3/00 C11D7/26
A	DE 103 33 905 A1 (BUCK CHEMIE GMBH [DE]) 24. Februar 2005 (2005-02-24) * Absatz [0050] *	1-14	
A	US 2006/118141 A1 (ANDRIOLA STEFANIA [BE] ET AL) 8. Juni 2006 (2006-06-08) * Ansprüche 1-12; Beispiele V,X *	1-14	
A	WO 93/09213 A (GYCOR INT LTD [US]) 13. Mai 1993 (1993-05-13) * Ansprüche 1-7 *	1-14	
D,A	DE 43 11 713 C1 (ROESLING DOROTHEE [DE]) 5. Mai 1994 (1994-05-05) * Anspruch 1 *	1-14	
A	WO 01/64035 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 7. September 2001 (2001-09-07) * Ansprüche 1,2 *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
A	DE 44 30 766 A1 (SBF WASSER UND UMWELT ZWEIGNIE [DE]) 7. März 1996 (1996-03-07) * Ansprüche 1-5; Abbildungen 5,6 *	1-14	
A	EP 1 061 123 A (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 20. Dezember 2000 (2000-12-20) * Ansprüche 1-8; Tabelle 1 *	1-14	
A	FR 2 735 788 A (FRANCAIS PROD IND CFPI [FR]) 27. Dezember 1996 (1996-12-27) * Beispiele 1-7 *	1-14	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 19. Januar 2009	Prüfer Richards, Michael
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 : nichtschriftliche 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	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 08 01 6320

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente 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.

19-01-2009

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1452582 A	01-09-2004	AT 367432 T	15-08-2007
		CA 2466494 A1	15-05-2003
		CN 1558944 A	29-12-2004
		DE 60129479 T2	31-10-2007
		HK 1070916 A1	05-01-2007
		WO 03040282 A1	15-05-2003
		JP 3509818 B2	22-03-2004
		US 2005054552 A1	10-03-2005

DE 10333905 A1	24-02-2005	KEINE	

US 2006118141 A1	08-06-2006	WO 2006063231 A1	15-06-2006

WO 9309213 A	13-05-1993	KEINE	

DE 4311713 C1	05-05-1994	KEINE	

WO 0164035 A	07-09-2001	AR 028512 A1	14-05-2003
		AU 4163201 A	12-09-2001
		BR 0108734 A	17-12-2002
		CA 2397496 A1	07-09-2001
		CN 1404359 A	19-03-2003
		DE 60103023 D1	03-06-2004
		DE 60103023 T2	27-01-2005
		EG 22394 A	29-01-2003
		EP 1259113 A2	27-11-2002
		ES 2220733 T3	16-12-2004
		JP 2003524425 T	19-08-2003
		MX PA02008373 A	13-12-2002

DE 4430766 A1	07-03-1996	KEINE	

EP 1061123 A	20-12-2000	KEINE	

FR 2735788 A	27-12-1996	KEINE	

EPO FORM P0461

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

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

- DE 4311713 C1 [0002]
- DE 2359095 C2 [0003]