



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 697 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 11 D 1/83
C 11 D 3/36

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 11 D / 343 150 4	(22)	30.07.90	(44)	12.12.91
(31)	388,731	(32)	31.07.89	(33)	US

(71) siehe (73)
(72) Thomas, Michel; Blandiaux, Genevieve; Valange, Baudouin, BE
(73) COLGATE-PALMOLIVE COMPANY, New York 1002, US
(74) Uexküll u. Stolberg, Patentanwälte, Beselerstraße 4, W - 2000 Hamburg 52, DE

(54) Saures, wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen

(55) Reiniger für Gegenstände mit harten Oberflächen; saure Mikroemulsion; europäische Emaille; synthetisches, organisches Reinigungsmittel; anionische und nicht-ionische Reinigungsmittel; Natriumparaffinsulfonat; höheres Fettalkohol- oder Phenoethoxyolat; Phosphonsäure; Phosphorsäure; Seifenschaum; Kalkkrusten; Fettverschmutzungen

(57) Es wird ein saurer, wäßriger Reiniger, vorzugsweise in Form einer Emulsion oder Mikroemulsion mit einem pH-Wert im Bereich von 1 bis 4 beschrieben, der für die Reinigung von Gegenständen mit harten Oberflächen, wie Badewannen, Spülbecken, Kacheln und Porzellanwaren und selbst bei solchen Gegenständen geeignet ist, die nicht gegenüber Säure beständig sind wie jene aus europäischer Emaille, und der synthetisches, organisches Reinigungsmittel als Mischung aus anionischen und nicht-ionischen Reinigungsmitteln, z. B. Natriumparaffinsulfonat, höheres Fettalkoholethoxyolat-Sulfat und höheres Fettalkohol- oder Phenoethoxyolat, organische Säure, zum Beispiel Mischung aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, Phosphonsäure, z. B. Aminotris-(methylenphosphonsäure) und Phosphorsäure in einem wäßrigen Medium umfaßt. Der saure Reiniger ist zur Entfernung von Seifenschaum, Kalkkrusten und Fett von Oberflächen der genannten Gegenstände geeignet, ohne auf diesen Oberflächen nachteilig zu wirken. In den beschriebenen Emulsionen entfernen die organischen Säurekomponenten Seifenschaum und Kalkkrusten wirksam, die Reinigungsmittel entfernen fettige Verschmutzungen und verstärken den wirksamen Kontakt zwischen der Säure und den zu behandelnden Oberflächen, und die Kombination von Phosphor- und Phosphonsäuren verhindert einen sauren Angriff durch die organische Säure(n) auf die zu reinigende Oberfläche aus europäischer Emaille.

Erfindungsansprüche:

1. Saures, wäßriges Reinigungsmittel für Badewannen und andere Gegenstände mit harter Oberfläche, welche gegenüber Säure beständig oder aus Zirkonweiß-Emaille sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 4 aufweist und Kalkkrusten, Seifenschaum und fettige Verschmutzungen von Oberflächen derartiger Gegenstände entfernt, ohne diese Oberflächen zu beschädigen, umfassend: eine reinigende Menge eines synthetischen, organischen Reinigungsmittels, welches in der Lage ist, Fettverschmutzungen von derartigen Oberflächen zu entfernen; eine Kalkkrusten und Seifenschaum entfernende Menge an organischer Säure(n) mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Gruppe der Säuren Oxal- und Malonsäuren ausschließt; eine Aminoalkylenphosphonsäure und Phosphorsäure, wobei die Mengen an diesen Aminoalkylenphosphon- und Phosphorsäuren so sind, daß eine Beschädigung der Oberflächen aus Zirkonweiß-Emaille von zu reinigenden Gegenständen durch die organische Säure(n) verhindert wird, wenn der Reiniger zur Reinigung dieser Gegenstände verwendet wird; und ein wäßriges Medium für das Reinigungsmittel, die organische Säure(n), die Aminoalkylenphosphonsäure und die Phosphorsäure.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Form einer Emulsion vorliegt und sein Verhältnis von Phosphorsäure zu Aminoalkylenphosphonsäure im Bereich von 2:1 bis 30:1 liegt und das Verhältnis von organischer Säure zu Phosphorsäure im Bereich von 1:1 bis 100:1 liegt.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Säure(n) aliphatisch ist/sind und 3 bis 8 Kohlenstoffatome aufweist, und die Aminoalkylenphosphonsäure 1 bis 3 Aminostickstoffe, 3 bis 5 niedere Alkylenphosphonsäuregruppen und 0 bis 2 niedere Alkylengruppen mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, wobei das Alkylen(e) anwesend ist/sind und Aminostickstoffe verknüpft(en), wenn in der Aminoalkylenphosphonsäure eine Mehrzahl von derartigen Stickstoffen vorhanden sind.
4. Reinigungsmittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Form einer Mikroemulsion vorliegt und sein Verhältnis von organischer Säure(n) zu Aminoalkylenphosphonsäure im Bereich von 5:1 bis 1000:1 liegt.
5. Reinigungsmittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das synthetische, organische Reinigungsmittel ein anionisches, nichtionisches oder eine Mischung aus anionischen und nichtionischen Reinigungsmitteln ist, wobei die anionischen Reinigungsmittel in Wasser lösliche Salze von lipophilen organischen Sulfonsäuren und/oder in Wasser lösliche Salze von lipophilen organischen Schwefelsäuren sind und das nichtionische Reinigungsmittel ein Kondensationsprodukt von einem lipophilen Alkohol oder einem Phenol mit einem niederen Alkylenoxid ist, und in dem die Aminoalkylenphosphonsäure aus der Gruppe von Amino-tris-(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Hexamethyldiamintetra-(methylenphosphonsäure) und Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure) sowie deren Mischungen ausgewählt wird.
6. Reinigungsmittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 2 bis 8% eines synthetischen, organischen, anionischen Reinigungsmittels, 1 bis 6% eines synthetischen, organischen, nichtionischen Reinigungsmittels, 2 bis 10% der aliphatischen organischen Säure(n), 0,05 bis 0,7% Phosphorsäure und 0,01 bis 1% der Aminoalkylenphosphonsäure(n) umfaßt.
7. Reinigungsmittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aliphatische organische Säure(n) einen Kohlenstoffatomgehalt im Bereich von 3 bis 6 aufweist.
8. Reinigungsmittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aliphatische organische Säure(n) Dicarbonsäure(n) mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen ist/sind.
9. Reinigungsmittel nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das synthetische, organische, anionische Reinigungsmittel aus der Gruppe von in Wasser löslichem, höherem Paraffinsulfonat und in Wasser löslichem, ethoxyliertem, höherem Fettalkoholsulfat mit 1 bis 10 Ethylenoxidgruppen pro Mol und deren Mischungen ausgewählt wird, das nichtionische Reinigungsmittel ein Kondensationsprodukt ist von einem Fettalkohol aus 9 bis 15 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 15 Mol eines niederen Alkylenoxids pro Mol höheren Fettalkohols, die Dicarbonsäure(n) eine Mischung aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren in entsprechenden Verhältnissen von 0,8–4:0,8–10:1 ist, die Aminoalkylenphosphonsäure Amino-tris-(methylenphosphonsäure) ist, und im Reiniger 0,05 bis 0,5% an Magnesium und/oder Aluminium und 0,2 bis 2% an Parfumstoff vorliegen.

10. Reinigungsmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,5 aufweist und 3 bis 5% Natriumparaffinsulfonat, wobei das Paraffin C₁₄ bis C₁₇ ist, 2 bis 4% eines nichtionischen Reinigungsmittels, das ein Kondensationsprodukt ist von einem Fettalkohol aus 9 bis 15 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 15 Mol eines niederen Alkylendioxyds pro Mol höheren Fettalkohols, 3 bis 7% der Mischung aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren, 0,1 bis 0,3% Phosphorsäure, 0,03 bis 0,1% Amino-tris-(methylendioxyphosphorsäure), 0,05 bis 0,5% Magnesium, 0,5 bis 2% Parfum, wovon 50 bis 90% alpha-Terpineol sind, 0 bis 5% Hilfsstoffe und 75 bis 90% Wasser umfaßt.
11. Reinigungsmittel nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es 0,5 bis 2% Natriumparaffinsulfonat, wobei das Paraffin C₁₄ bis C₁₇ ist, 2 bis 4% eines mit Natrium ethoxylierten höheren Fettalkoholsulfats, welches 1 bis 3% Ethylenoxydgruppen pro Mol enthält und worin der höhere Fettalkohol 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist, 2 bis 4% eines nichtionischen Reinigungsmittels, welches ein Kondensationsprodukt ist von einem Fettalkohol aus 9 bis 15 Kohlenstoffatomen und 3 bis 15 Mol an Ethylenoxyd pro Mol höheren Fettalkohols, 3 bis 7% der Mischung aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren, 0,1 bis 0,3% Phosphorsäure, 0,01 bis 0,05% Amino-tris-(methylendioxyphosphorsäure), 0,05 bis 0,2% Magnesium, 0,5 bis 2% Parfum, wovon mindestens 10% Terpen(e) und/oder Terpeneol sind, 0 bis 5% Hilfsstoff(e) und 75 bis 90% Wasser umfaßt.
12. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Säure(n) aliphatische Dicarbonsäure(n) ist/sind.
13. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Säure(n) ungesättigte Monocarbonsäure(n), ungesättigte Dicarbonsäure(n), gesättigte Tri- oder höhere Carbonsäure(n), ungesättigte Monocarbonsäure(n), ungesättigte Tri- oder höhere Carbonsäure(n), alicyclisch ungesättigte Dihydroxysäure(n), Poly-nieder-alkoxylierte höhere aliphatische Säure(n) oder jede Mischung aus zweien oder dreien davon ist/sind.
14. Reinigungsmittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß die organische Säure(n) Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Gluconsäure, Ascorbinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder jede Mischung davon ist/sind.
15. Verfahren zur Entfernung von Kalkkruste, Seifenschaum und fettigen Verschmutzungen von Badewannen oder anderen Gegenständen mit harter Oberfläche, welche säurebeständig oder aus Zirkonweiß-Emaille sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf eine derartige Oberfläche eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 aufträgt und diese und die Kalkkruste und/oder Seifenschaum und/oder fettige Verschmutzung von dieser Oberfläche entfernt.
16. Verfahren zur Entfernung von Kalkkruste, Seifenschaum und Fettverschmutzungen von Badewannen oder anderen Gegenständen mit harter Oberfläche aus Zirkonweiß-Emaille, **dadurch gekennzeichnet**, daß man auf eine solche Oberfläche eine Zusammensetzung gemäß Anspruch 7 aufträgt und diese und die Kalkkruste und/oder Seifenschaum und/oder Fettverschmutzungen von diesen entfernt.
17. Reinigungsmittel für Badewannen und andere Gegenstände mit harter Oberfläche, welche gegenüber Säure beständig oder aus Zirkonweiß-Emaille sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß es im Falle der Verdünnung mit 1 bis 5 Gewichtsteilen Wasser auf einen Teil eines derartig konzentrierten Reinigers zu einer Reinigungszusammensetzung gemäß Anspruch 1 führt.
18. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Emulsion ist und einen schaumregulierenden Anteil eines schaumreduzierenden, nichtionischen Reinigungsmittels enthält, welches ein Kondensationsprodukt ist von einem höheren Fettalkohol mit Ethylenoxyd und Propylenoxyd.
19. Reinigungsmittel nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das schaumreduzierende, nichtionische Reinigungsmittel 5 bis 100% des Gehaltes an nichtionischem Reinigungsmittel im Reiniger ausmacht und ein Kondensationsprodukt ist von 1 Mol eines höheren Fettalkohols aus 12 bis 16 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 12 Mol Ethylenoxyd und 2 bis 7 Mol Propylenoxyd.
20. Reinigungsmittel nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß das schaumreduzierende, nichtionische Reinigungsmittel 10 bis 30% des Gehaltes an nichtionischem Reinigungsmittel im Reiniger ausmacht und ein Kondensationsprodukt ist von einem höheren Fettalkohol aus 13 bis 15 Kohlenstoffatomen mit etwa 7 Mol Ethylenoxyd und etwa 4 Mol Propylenoxyd.

Die Erfindung betrifft ein saures, wäßriges Reinigungsmittel, im folgenden auch als Reiniger bezeichnet, für harte Oberflächen, wie Badewannen, Spülbecken, Fliesen, Porzellan- und Emailwaren, welcher Seifenschium, Kalkkrusten und Fett von derartigen Oberflächen entfernt, ohne sie zu beschädigen. Insbesondere betrifft die Erfindung eine saure Mikroemulsion, welche auf die zu reinigende Oberfläche aufgesprüht und ohne übliches Abspülen abgewischt werden kann und die gereinigte Oberfläche dennoch glänzen und strahlen läßt. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Verwendung derartiger Zusammensetzungen.

Reiniger für harte Oberflächen, wie Badreiniger und Scheuerreinigungsmittel, sind seit vielen Jahren bekannt. Scheuerreinigungsmittel enthalten üblicherweise eine Seife oder ein synthetisches, organisches Reinigungsmittel oder andere oberflächenwirksame Mittel sowie ein Scheuermittel. Derartige Produkte können verhältnismäßig weiche Oberflächen zerkratzen und möglicherweise glanzlos erscheinen lassen. Ferner sind sie bei normaler Anwendung manchmal unwirksam zur Entfernung von Kalkkrusten (gewöhnlich inkrustiertes Calcium- und Magnesiumcarbonat). Da sich Kalkkrusten durch chemische Reaktionen mit sauren Medien beseitigen lassen, sind viele saure Reiniger hergestellt worden, die in vielfacher Hinsicht angenommen worden sind. In einigen Fällen haben sich derartige Reiniger als Fehlschläge erwiesen, weil die verwendete Säure zu stark war und die gereinigten Oberflächen beschädigte. In anderen Fällen reagierte die saure Komponente des Reinigers unangenehmerweise mit anderen Komponenten des Produkts, wodurch beispielsweise das Reinigungsmittel oder das Parfum ungünstig beeinflusst wurde. Einige Reiniger erforderten anschließendes Abspülen, um unangenehme Ablagerungen auf den gereinigten Oberflächen zu vermeiden.

Als ein Ergebnis der zur Überwindung der genannten Nachteile geleisteten Forschung sind kürzlich verbesserte flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen in Form von stabilen Mikroemulsionen hergestellt worden, die zur Entfernung von Seifenschium, Kalkkrusten und Fettverschmutzungen an harten Oberflächen, wie auf denen in Badezimmern, wirksam sind und nach Gebrauch kein Abspülen erfordern. Derartige Produkte sind von Loth, Blanvalet und Valange in der am 12. November 1987 eingereichten US-Patentanmeldung SN 07/120250 für STABILE MIKROEMULSIONSREINIGUNGSZUSAMMENSETZUNG beschrieben, welche erfindungsgemäß durch Bezugnahme eingeschlossen ist. Insbesondere wird in Beispiel 3 dieser Anmeldung eine saure, klare Öl-in-Wasser-Mikroemulsion offenbart, die als erfolgreich anwendbar beschrieben wird, um Duschwandkacheln von an diesen haftenden Kalkkrusten und Seifenschium zu reinigen. Ein derartiges Reinigen wurde erreicht, indem der Reiniger auf die Wände aufgetragen und nachfolgend abgewischt oder geringfügig abgespült wurde und man die Wände anschließend für einen guten Glanz trocknen ließ.

Der in der Patentanmeldung beschriebene Mikroemulsionsreiniger ist wirksam zur Beseitigung von Kalkkrusten und Seifenschium an harten Oberflächen und einfach anzuwenden, aber es hat sich gezeigt, daß seine Mischung aus sauren Agenzien (Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren) die Oberflächen einiger harter Armaturen, wie solchen aus nicht säurebeständigen Materialien, beschädigen kann. Eines dieser Materialien ist eine Emaille, die in Europa zur Beschichtung von Badewannen in großem Umfang eingesetzt wurde, wobei hier auf europäische Emaille, Zirkonweiß-Emaille oder Zirkonweiß-Pulveremaille Bezug genommen wird und die aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber Reinigungsmitteln zur Anwendung auf Wannen, Spülbecken, Duschkacheln und Emailwaren im Badezimmer geeignet ist. Jedoch ist eine derartige Emaille empfindlich gegenüber Säuren und wird durch Gebrauch des zuvor genannten sauren Mikroemulsionsreinigers auf Basis der drei organischen Carbonsäuren schwer beschädigt.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, neue Reinigungsmittel für Gegenstände mit harten Oberflächen zu finden, welche durch bekannte Reinigungsmittel beschädigt werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen wäßrigen, sauren Reiniger, vorzugsweise in Form einer Emulsion oder Mikroemulsion vorzuschlagen, mit dem sich Gegenstände mit harten Oberflächen wirksam von Seifenschium, Kalkkrusten und Fettverschmutzungen befreien lassen und der diese Oberflächen zugleich vor Säureangriffen schützt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem man neben den organischen Säuren zusätzlich saure Materialien in den Reiniger einarbeitet, welche das Problem nicht verschärfen, sondern eine Beschädigung der europäischen Emailoberflächen durch derartige organische Säuren verhindern. Ferner wird durch die Mischung von derartigen zusätzlichen Säuren, Aminoalkylenphosphon- und Phosphorsäuren, überraschenderweise die Sicherheit des wäßrigen Reinigers für den Gebrauch auf derartigen europäischen Emailoberflächen verbessert und die Kosten des Reinigers im Vergleich mit denen eines Reinigers verringert, welcher eine wirksame Menge der Aminoalkylenphosphonsäure alleine beinhaltet. Damit schafft die vorliegende Erfindung mit der erfindungsgemäßen Emulsion eine Möglichkeit zum Reinigen von europäischen Emailoberflächen wie auch von jeder anderen säurebeständigen Oberfläche von Badewannen und anderen Oberflächen im Badezimmer. Allerdings sollte das Produkt nicht auf Materialien angewendet werden, die besonders empfindlich gegenüber Angriffen durch Säuremedien sind, wie Marmor.

Erfindungsgemäß umfaßt ein wäßrig-saurer Flüssigreiniger für Badewannen und andere Gegenstände mit harten Oberflächen, welche säurebeständig oder aus Zirkonweiß-Emaille sind, wobei der Reiniger einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 4 aufweist und Kalkkrusten, Seifenschium und Fettverschmutzungen von den Oberflächen derartiger Gegenstände entfernt, ohne diese zu beschädigen: eine reinigende Menge eines synthetischen, organischen Reinigungsmittels, welches

in der Lage ist, Fettverschmutzungen von derartigen Oberflächen zu entfernen; eine Kalkkrusten und Seifenschium entfernende Menge an organischer Säure(n) mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei die Gruppe der Säuren Oxal- und Malonsäuren ausschließt; eine Aminoalkylenphosphonsäure und Phosphorsäure, wobei die Mengen dieser Aminoalkylenphosphon- und Phosphorsäuren derart sind, daß eine Beschädigung der Oberflächen aus Zirkonweiß-Emaille von zu reinigenden Gegenständen durch die organische Säure(n) verhindert wird, wenn der Reiniger zur Reinigung dieser Gegenstände verwendet wird; und ein wäßriges Medium für das Reinigungsmittel, die organische Säure(n), die Aminoalkylenphosphonsäure und die Phosphorsäure. In den vorliegenden Zusammensetzungen kann das synthetische organische Reinigungsmittel jedes geeignete anionische, nichtionische, amphotere, ampholytische, zwitterionische oder kationische Reinigungsmittel oder eine Mischung davon sein, wobei die anionischen und nichtionischen Reinigungsmittel wie auch deren Mischungen bevorzugt sind. Von den anionischen sind die wasserlöslichen Salze von lipophilen Sulfon- und Schwefelsäuren mehr bevorzugt, wobei die lipophilen Reste langkettige aliphatische Gruppen, vorzugsweise langkettige Alkyle mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen einschließen. Obgleich mehrere unterschiedliche Typen von löslich machenden Kationen in den anionischen Reinigungsmitteln anwesend sein können, werden gewöhnlich Alkalimetall, z. B. Natrium oder Kalium oder eine

Mischung davon, Ammonium oder niedere Alkanolamine mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen pro Alkanolrest bevorzugt. Es ist ein wünschenswerter Aspekt der Erfindung, daß Natrium das verwendete Alkalimetall sein kann, und daß die resultierenden Emulsionen stabil und wirksam sind.

Viele bevorzugte Salze von lipophilen Sulfonsäuren sind Paraffinsulfonate, in denen die Paraffingruppe aus 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus 14 bis 17 Kohlenstoffatomen besteht. Andere brauchbare Sulfonate sind Olefinsulfonate, bei denen das Olefinausgangsmaterial 12 bis 18 Kohlenstoffatome, z. B. 12 bis 15 aufweist, und lineare Alkylbenzolsulfonate, in denen das Alkyl aus 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aus 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, z. B. aus 12 oder 13, besteht. Sämtliche dieser Sulfonate werden vorzugsweise als deren Natriumsalze angewendet, wobei andere Salze ebenfalls brauchbar sind.

Viele bevorzugte Salze lipophiler Schwefelsäuren sind von mit höheren Alkylen ethoxylierten Schwefelsäuren, welche auch als höhere Alkylethyletherschwefelsäuren bezeichnet werden können. Allerdings können statt dessen, zumindest teilweise, höhere Alkylsulfate und verschiedene andere bekannte Reinigungssulfate verwendet werden. Die höheren Alkyle derartiger Verbindungen entsprechen den zuvor für diese Klasse von anionischen Reinigungsmitteln genannten Kettenlängen und weisen 8 bis 20 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 10 bis 14 Kohlenstoffatome, z. B. 12 oder etwa 12 Kohlenstoffatome, auf. Derartige Verbindungen sollten 1 bis 10 Ethylenoxidgruppen pro Mol, vorzugsweise 1 bis 7 Ethylenoxidgruppen pro Mol, z. B. 2, enthalten. Ein bevorzugtes Kation ist Natrium, wobei andere zuvor für ihre löslichmachenden Funktionen genannte Kationen unter geeigneten Umständen eingesetzt werden können.

Die erfindungsgemäß geeigneten nichtionischen Reinigungsmittel können jede der bekannten nichtionischen Reinigungsmittel sein (was auch für andere Typen von Reinigungsmitteln gilt, die die in dieser Beschreibung genannten Bedingungen erfüllen). Viele derartige Reinigungsmittel sind in dem Text **Surface Active Agents (Their Chemistry and Technology)** von Schwartz und Perry und in den vielen jährlichen Ausgaben von John W. McCutcheon's **Detergents and Emulsifiers** beschrieben. Allerdings sind die nichtionischen, gewöhnlich Kondensationsprodukte von einem lipophilen Rest, wie einem höheren Alkohol oder Phenol, oder einem Propylenglykol oder Propylenoxidpolymer mit Ethylenoxid oder Ethylenglykol. In einigen der Kondensationsprodukte von Ethylenoxid und einem höheren Fettalkohol oder alkylsubstituierten Phenol (in dem das Alkyl am Phenolkern gewöhnlich 7 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 9, aufweist), kann man die hydrophile-lipophile Balance (HLB) kontrollieren, indem man das Ethylenoxid mit etwas Propylenoxid versetzt, so daß der niedere Alkylenoxidrest im nichtionischen Reinigungsmittel gemischt vorliegt.

Die in den erfindungsgemäßen Emulsionen vorliegenden, am meisten bevorzugten nichtionischen Reinigungsmittel sind Kondensationsprodukte von einem Fettalkohol aus 8 bis 20 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 20 Mol Ethylenoxid, vorzugsweise einem linearen Alkohol aus 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie 9-11 oder 11-13 Kohlenstoffatomen, oder aus durchschnittlich etwa 10 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit 3 bis 15 Mol Ethylenoxid, wie 3-7 oder 5-9 Mol Ethylenoxid, z. B. etwa 5 oder 7 Mol. Anstelle des höheren Fettalkohols kann man ein Alkylphenol, wie eines mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen in einem linearen Alkyl, z. B. Nonylphenol, verwenden und das Phenol mit 3 bis 20 Ethylenoxidgruppen, vorzugsweise mit 8 bis 15, kondensiert werden. Mit in gleicher Weise wirkenden nichtionischen Reinigungsmitteln, sofern es Polymere aus vermischtem Ethylenoxid und Propylenoxid sind, können zumindest teilweise die anderen nichtionischen ersetzt werden. Unter diesen sind solche unter dem Warenzeichen Synperonic und Plurafac verkauften, wie Synperonic RA-30 und Plurafac LF-400, die von ICI bzw. BASF erhältlich sind. Bevorzugte Vertreter dieser nichtionischen enthalten 3 bis 12, mehr bevorzugt etwa 7 Ethoxygruppen, und 2 bis 7, mehr bevorzugt etwa 4 Propoxygruppen, und sind mit einem höheren Fettalkohol von 12-16, mehr bevorzugt 13 bis 15 Kohlenstoffatomen kondensiert, um 1 Mol an nichtionischem Reinigungsmittel zu bilden.

Die verschiedenen nichtionischen und anionischen Reinigungsmittel liegen häufig in Mischungen vor, welche der Einfachheit halber in den hier aufgeführten einzelnen Bestimmungen eingeschlossen sind.

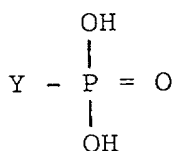
Die wirksame saure Komponente der Emulsionen ist eine organische Säure, welche stark genug ist, um den pH-Wert der Emulsion derart zu erniedrigen, daß er im Bereich von 1-4, vorzugsweise bei etwa 3 liegt. Carbon- und andere Säuren, wie Ascorbinsäure, können diese Funktion erfüllen, aber die meisten von denen, die sich als in geeigneter Weise wirksam erwiesen haben, und die Seifenschäum und Kalkkrusten von Badezimmerarmaturen zu entfernen scheinen, ohne die Emulsion zu destabilisieren, weisen 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugte Säuren sind Carbonsäuren mit 3 bis 8, 3 bis 6 oder 4 bis 6 Kohlenstoffatomen. Sie können Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren sein, von denen die Dicarbonsäuren bevorzugt sind. In der Gruppe der Dicarbonsäuren sind die Suberin-, Azelain-, Sorbin- und Sebacinensäuren in Wasser von geringerer Löslichkeit als die gewünschten 1% oder mehr und daher für die vorliegenden Mikroemulsionen nicht so geeignet wie die anderen zweibasischen aliphatischen Fettsäuren, welche vorzugsweise gesättigt und geradkettig sind. Oxal- und Malonsäuren werden, obgleich sie wirksam als pH-Reduktionsmittel sind, für die Reinigung von Oberflächen aus europäischer Emaille als zu stark angesehen, und Oxalsäure ist für die Einarbeitung in die Reiniger zu giftig. Valeriansäure neigt zur Phasentrennung der Mikroemulsion und wird daher häufig vermieden. Bevorzugte zweibasische Säuren sind solche aus dem mittleren Bereich von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie mit 4 bis 8, und mehr bevorzugt 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, einschließlich Bernstein-, Glutar-, Adipin- und Pimelinsäuren, insbesondere die drei erstgenannten, welche glücklicherweise im Handel erhältlich sind, sowie deren Mischungen. Derartige Mischungen weisen Anteile auf in Bereichen von 0,8-4:0,8-10:1, oder 1-3:1-6:1, z. B. 1:1:1 bzw. 2:5:1. Diese und andere geeignete organische Säuren können vor oder nach Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Emulsionen teilweise neutralisiert werden, um den gewünschten pH-Wert der Mikroemulsion zum Zwecke der größten funktionellen Wirksamkeit sicher herzustellen.

Einbasische, dreibasische und andere polybasische Säuren mit demselben Gehalt an Kohlenstoffatomen können anstelle der zweibasischen Säuren (sowohl gesättigt als auch ungesättigt) ebenfalls verwendet werden, wie Hydroxycarbonsäuren. Diese sind häufig gesättigte, geradkettige Säuren, können jedoch alkylenisch ungesättigt sein (häufig mit einer einzigen Doppelbindung). Normalerweise sind sie eher aliphatisch als aromatisch, können aber auch cycloaliphatisch sein. Derartige, anstelle der gesättigten Dicarbonsäuren für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen brauchbare Säuren können als Monocarbonsäuren, ungesättigte Dicarbonsäuren, gesättigte Tri- oder höhere Carbonsäuren, ungesättigte Monocarbonsäuren, ungesättigte Tri- oder höhere Carbonsäuren, alicyclisch ungesättigte Dihydroxysäuren und polyniederalkoxylierte höhere aliphatische Säuren beschrieben werden. Jede Mischung von derartigen Säuren kann ebenfalls verwendet werden. Beispiele für die verschiedenen brauchbaren organischen Säuren in Ergänzung zu den zuvor genannten spezifischen Dicarbonsäuren sind Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Acrylsäure, Maleinsäure, Milchsäure, Gluconsäure,

Ascorbinsäure und „nicht-ionische Säure“, wie $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{3-7}\text{CH}_2\text{COOH}$, wobei R ein Alkyl mit 10 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, z. B. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{COOH}$, welches von Chemy als Akypo[®]RLM 45 erhältlich ist. Derartige Säuren können einzeln oder in jeder Mischung miteinander und mit den zuvor beschriebenen zweibasischen Säuren verwendet werden.

Phosphorsäure ist eine der zusätzlichen Säuren, die in Kombination die mit dem erfindungsgemäßen Mikroemulsionsreiniger zu reinigenden, gegenüber Säure empfindlichen Oberflächen aus europäischer Emaille schützen. Im Falle einer dreibasischen Säure kann sie partiell neutralisiert werden, um den pH-Wert der Emulsion in den gewünschten Bereich von etwa 3 zu bringen. Beispielsweise kann sie partiell zu Mononatriumphosphat, NaH_2PO_4 , oder Monoammoniumphosphat, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, neutralisiert werden.

Die Aminophosphonsäuren sind die anderen der zwei Säuren in Kombination, welche die gegenüber Säure empfindlichen Oberflächen aus europäischer Emaille vor der lösenden oder ätzenden Wirkung der genannten organischen Säuren in den erfindungsgemäßen Emulsionen schützt. Phosphonsäure scheint nur theoretisch zu existieren, aber ihre Aminoderivate sind stabil und für den erfindungsgemäßen Gebrauch geeignet. Diese werden hier als Phosphonsäuren betrachtet. Die Phosphonsäuren besitzen die Struktur



in der Y jeder brauchbare Substituent, vorzugsweise aber Alkylamin oder N-substituiertes Alkylamin ist. Beispielsweise ist eine bevorzugte Phosphonsäurekomponente der erfindungsgemäßen Emulsionen Aminotris-(methylenphosphon)-säure mit der Formel $\text{N}(\text{CH}_2\text{PH}_2\text{O}_3)$. Unter den anderen brauchbaren Phosphonsäuren sind Ethylendiamintetra-(methylenphosphon)-säure, Hexamethyldiamintetra-(methylenphosphon)-säure und Diethylentriaminpenta-(methylenphosphon)-säure. Diese Klasse an Verbindungen kann mit Aminoalkylenphosphonsäuren bezeichnet werden, welche 1 bis 3 Aminostickstoffe, 3 bis 5 niedere Alkylenphosphonsäuregruppen, bei denen das niedere Alkylen 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält, und 0 bis 2 Alkylengruppen mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält, wobei das (die) Alkylen(e) anwesend ist (sind) und sich mit Aminostickstoffen verbindet(n), wenn eine Mehrzahl von derartigen Aminostickstoffen in der Aminoalkylenphosphonsäure vorliegt. Es hat sich gezeigt, daß derartige Aminoalkylenphosphonsäuren, die ebenfalls bis zum gewünschten pH-Wert des Mikroemulsionsreinigers partiell neutralisiert werden können, in dem erfindungsgemäßen Reiniger eine erwünschte stabilisierende und schützende Wirkung ausüben und schädigende Angriffe auf Oberflächen aus europäischer Emaille durch die organischen Säurekomponenten des Reinigers insbesondere dann verhindern, wenn sie gemeinsam mit Phosphorsäure vorliegen. Üblicherweise sind die Salze der Phosphorsäure, falls vorhanden, Monosalze von jeder der vorliegenden Phosphon- und/oder Phosphonsäuregruppen.

Das bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen verwendete Wasser kann Leitungswasser sein, weist aber vorzugsweise eine geringe Härte von weniger als 150 parts per million (p.p.m.) auf, wie Calciumcarbonat. Dennoch können brauchbare Reiniger aus Leitungswasser mit einer höheren Härte von bis zu 300 p.p.m., wie CaCO_3 , hergestellt werden. Am meisten bevorzugt wird destilliertes oder entionisiertes Wasser mit einem Gehalt an Härteionen von weniger als 25 p.p.m., üblicherweise 0, verwendet. Die Verwendung von derartigem entionisiertem Wasser erlaubt die Herstellung eines Produktes mit durchweg guten Qualitäten, ohne von einer Veränderung des Härtegrades im wäßrigen Medium abhängig zu sein. Gewünschtenfalls können verschiedene andere Komponenten in den erfindungsgemäßen Reinigern vorliegen, einschließlich Konservierungsstoffe, Antioxidationsmittel oder Rostschutzmittel, Co-Lösungsmittel, Co-Tenside, mehrwertige Metalle oder Metallionen, Parfume, Farbstoffe und Terpene (und Terpeneole), aber viele andere Hilfsstoffe, wie sie herkömmlicherweise in flüssigen Reinigungsmitteln und Reinigern für harte Oberflächen verwendet werden, können ebenfalls unter der Voraussetzung vorliegen, daß sie die reinigende und die schaum- und krustenentfernende Wirkung des Reinigers nicht beeinträchtigen. Von den vielen Hilfsstoffen (die so genannt werden, da sie für die Herstellung eines geeigneten Reinigers nicht notwendig sind, obgleich sie in hohem Maße erwünschte Komponente des Reinigers darstellen können) werden die Parfume als die wichtigsten angesehen, die neben den Terpenen, Terpeneolen und Kohlenwasserstoffen (welche die Parfume ersetzen können oder ihnen zugesetzt werden können) als besonders wirksame Lösungsmittel für Fettverschmutzungen auf zu reinigenden harten Oberflächen dienen und die dispersen Phasen in Öl-in-Wasser (O/W) Mikroemulsionen bilden. Ebenfalls von funktioneller Bedeutung sind die Co-Tenside und polyvalenten Metallionen, wobei die erstgenannten zur Stabilisierung der Mikroemulsion beitragen und die letztgenannten zur Verbesserung der Reinigungskraft dienen, insbesondere bei verdünnten Reinigern und wenn die polyvalenten Salze des eingesetzten anionischen Reinigungsmittels wirksamere Reinigungsmittel gegen fettige Verschmutzungen sind.

Die vielen Parfume, die sich bei der Bildung der dispersen Phase in den O/W Mikroemulsionsreinigern als brauchbar erwiesen haben, schließen die normalerweise in Reinigungsprodukten verwendeten ein und sind bevorzugt normalerweise in flüssigem Zustand. Sie schließen Ester, Ether, Aldehyde, Alkohole und Alkane ein, welche in der Parfumbbranche verwendet werden, wobei die etherischen Öle mit einem hohen Terpengehalt von größter Bedeutung sind. Es scheint, daß die Terpene (und Terpeneole) mit den reinigenden Komponenten der Mikroemulsionen zusammenwirken, um die Reinigungskraft der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zu verbessern und zusätzlich zur Bildung der stabilen dispersen Phase in den Mikroemulsionen beitragen. Erfindungsgemäß hat sich gezeigt, daß man insbesondere bei Verwendung eines Fichtenparfums die Menge an einem derartigen, vergleichsweise teuren Parfum verringern und mit alpha-Terpeneol und in einigen Fällen mit anderen Terpenen kompensieren kann. Beispielsweise kann man jedes Prozent an Parfum zu 60 bis 90%, z. B. zu etwa 80%, mit alpha-Terpeneol ersetzen und erhält im wesentlichen denselben Fichtenduft bei guter Reinigungseigenschaft und Stabilität der Mikroemulsion. Gleichermaßen können Terpene und andere terpenähnliche Verbindungen und Derivate verwendet werden, wobei sich alpha-Terpeneol am besten eignet.

Die genannten Parfume, Terpene und terpenähnliche Verbindungen tragen zur Bildung der gewünschten Mikroemulsionen bei und unterstützen eine wirksame Reinigung, wobei es insbesondere bei passiven oder statischen Reinigungsarbeiten ferner wünschenswert sein kann, bei der Formulierung von Mikroemulsionen Lösungsmittel als Hilfsstoff einzuschließen, wie C₅- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe, z. B. n-Octan, Isoparaffine und Fichtenöl.

Das gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Reinigern vorhandene polyvalente Metall oder Metallion kann jedes geeignete Metall oder Ion sein, einschließlich Magnesium (normalerweise bevorzugt), Aluminium, Kupfer, Nickel, Eisen oder Calcium, und das Metall oder Ion oder die Mischung davon kann in jeder geeigneten Form zugegeben werden, manchmal als ein Oxid oder Hydroxid, aber gewöhnlich als ein in Wasser lösliches Salz. Es scheint, daß das polyvalente Metallion mit dem Anion des anionischen Reinigungsmittels reagiert (oder das Kation des Reinigungsmittels ersetzt, oder in der Emulsion eine gleichwertige Lösung bildet), was zu einer Verbesserung der Reinigungskraft führt und andere Eigenschaften des Produktes im allgemeinen ebenfalls verbessert. Falls das polyvalente Metallion mit dem Anion des Reinigungsmittels unter Bildung eines unlöslichen Produktes reagiert, sollte ein derartiges polyvalentes Ion vermieden werden. Beispielsweise reagiert Calcium mit einem Paraffinsulfonatanion unter Bildung eines unlöslichen Salzes, so daß Calciumionen, wie sie von Calciumchlorid erhältlich sind, von jeglichen erfindungsgemäßen Emulsionsreinigern fern gehalten werden, die Paraffinsulfonatreinigungsmittel enthalten. In gleicher Weise werden solche polyvalenten Metalle oder Ionen oder andere Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weggelassen, die mit anderen Komponenten nachteilig reagieren. Wie zuvor erwähnt, ist das polyvalente Metall oder Ion vorzugsweise Magnesium und wird vorzugsweise mit anderen Komponenten der Emulsion als in Wasser lösliches Salz beigemischt. Ein bevorzugtes derartiges Salz ist Magnesiumsulfat, welches gewöhnlich als dessen Heptahydrat (Epsom-Salz) verwendet wird, wobei auch andere Hydrate davon oder das Anhydrid verwendet werden können. Im allgemeinen werden die Sulfate des polyvalenten Metalls verwendet, da dessen Sulfatanion ebenfalls das Anion von einigen der anionischen Reinigungsmittel ist und es in einigen derartigen Reinigungsmitteln als ein Nebenprodukt einer Sulfatierung oder Sulfonierung gefunden worden ist.

Die Co-Tensid-Komponente(n) der Mikroemulsionsreiniger reduziert die Grenzflächenspannung oder Oberflächenspannung zwischen den lipophilen Tröpfchen und dem kontinuierlichen wäßrigen Medium auf einen Wert, der häufig nahe bei 10⁻³ dynes/cm liegt, was zu spontanen Zerfällen der Globuli in der dispersen Phase führt, bis sie so klein werden, daß sie für das menschliche Auge unsichtbar sind und eine klare Mikroemulsion bilden. In einer solchen Mikroemulsion wird die Oberfläche der dispersen Phase stark vergrößert und ferner ihre Auflösungskraft und Fähigkeit zur Entfernung von Fett gesteigert, so daß die Mikroemulsion als Reiniger bedeutend wirksamer bei der Entfernung von Fettverschmutzungen ist, als wenn die Globuli der dispersen Phase gewöhnliche Emulsionsgrößen aufweisen würden. Für die erfindungsgemäßen Reiniger brauchbare Co-Tenside sind: aliphatische Mono-, Di- und Tricarbonensäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und hydroxysubstituierte Derivate davon; in Wasser lösliche, niedere Alkanole mit 2 bis 6, manchmal vorzugsweise mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen; Polypropylenglykole mit 2 bis 18 Propoxyeinheiten; Monoalkyl-niedere-Glykolether der Formel RO(X)_nH, in der R ein C₁- bis C₄-Alkyl ist, X CH₂CH₂O, CH₂CH(CH₃)O, CH₂CH₂CH₂O oder CH(CH₃)CH₂O ist, und n 1 bis 4 ist; Monoalkylester der Formel R¹O(X)_nH, in der R¹ ein C₂- bis C₄-Acyl ist und X und n die zuvor beschriebene Bedeutung haben; arylsubstituierte Alkanole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; Propylencarbonat; niedere Alkylmono-, Di- und Triester der Phosphorsäure, wobei das niedere Alkyl 1 bis 4 Kohlenstoffatome besitzt; und deren Mischungen. Zusätzliche Co-Tenside sind in der zuvor genannten US-Patentanmeldung S. N. 07/120250 beschrieben, wobei die Beschreibung als Bezugnahme erfindungsgemäß eingeschlossen worden ist. Die Auswahl der zu verwendenden sauren Co-Tenside sollte vorsichtig erfolgen, denn sie dürfen nicht so stark sein, daß sie die zu reinigenden Oberflächen von Badezimmerarmaturen aus europäischer Emaille verätzen oder zerkratzen (sofern saure Co-Tenside verwendet werden).

Beispiele für brauchbare Co-Tenside sind Glutar-, Bernstein-, Adipin-, Milch-, Essig-, Propion-, Malein-, Acryl-, Wein-, Glucon-, Ascorbin-, Citronen- und „nicht-ionische“ Säuren, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether und Diethylenglykolmonoisobutylether, wobei die Glutar-, Adipin- und Bernsteinsäuren insbesondere in Mischung am wirksamsten sind.

Oggleich die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen in hohem Maße bevorzugt und höchst wirksam sind, sind „gewöhnliche“ Emulsionen ebenfalls erfindungsgemäß eingeschlossen, wobei das Reinigungsergebnis aufgrund des weniger innigen Kontaktes der Lösungsmittelmaterien der dispersen Phase des Reinigers mit der zu behandelnden Oberfläche schwächer ausfällt. Die Zusammensetzungen können auch in anderen Formen, wie als Gele, Pasten, Lösungen, Schäume und „Aerosole“ verwendet werden, sofern sie wäßriges Medium beinhalten.

Bei den erfindungsgemäßen Reinigern ist es wichtig, daß die Mengen der Komponenten in bestimmten Bereichen liegen, so daß das Produkt bei der Entfernung von fettigen Verschmutzungen, Kalkkrusten, Seifenschäum und anderen Ablagerungen auf den zu behandelnden harten Oberflächen in höchstem Maße wirksam sein kann und daß derartige Oberflächen während einer solchen Behandlung geschützt werden. Wie schon zuvor erwähnt, sollte das Reinigungsmittel in einer zur Entfernung von fettigen und öligen Verschmutzungen ausreichenden, reinigenden Menge vorliegen; die Menge(n) an organischer Säure(n) sollte ausreichend sein, um Seifenschäum und Kalkkrusten zu entfernen; die Mischung der Phosphor- und Phosphonsäuren sollte ausreichen, um eine Beschädigung der gegenüber Säure empfindlichen Oberflächen durch die organische Säure(n) zu verhindern; und das wäßrige Medium sollte ein Lösungsmittel und Suspensionsmedium für die erforderlichen Komponenten als auch für jeden möglicherweise anwesenden Hilfsstoff sein.

Normalerweise liegen derartige Prozentangaben der Komponenten bei 3 bis 14% für synthetische organische Reinigungsmittel, 2 bis 10% für organische Säure(n), 0,01 bis 2% für Aminoalkylenphosphorsäure(n), 0,05 bis 5% für Phosphorsäure und der Ausgleichsmenge an wäßrigem Medium einschließlich Hilfsstoffen, falls vorhanden. Bevorzugte Formulierungen enthalten 2 bis 8% an synthetischen, anionischen, organischen Reinigungsmitteln, 1 bis 6% an synthetischen, organischen, nicht-ionischen Reinigungsmitteln, 2 bis 8% an organischen Säuren (vorzugsweise aliphatische Dicarbonensäuren), 0,05 bis 0,7% an Phosphorsäure oder Monosalzen davon, 0,01 bis 1% an Aminoalkylenphosphorsäure(n) oder Monophosphonsalz(en) davon, das Ausgleichswasser sowie gegebenenfalls Hilfsstoff(e). Die Verhältnisse von Aminoalkylenphosphorsäure zu Phosphorsäure zu organischer Säure(n) sind gewöhnlich etwa 1:1–20:20–500, und vorzugsweise 1:2–10:10–200. Noch bevorzugter sind die Verhältnisse 1:4:25, 1:7:170 und 1:3:25 in drei beispielhaften Formulierungen. Jedoch kann man auch so weite Bereiche wie

1:1–2000:10–4000 haben und häufig sind die bevorzugten Bereiche für das Verhältnis von Phosphorsäure zu organischer Säure 5:1 bis 250:1 oder bis 1000:1, das von Phosphorsäure zu organischer Säure 100 bis 1:1, und das von Phosphorsäure zur Phosphonsäure 2:1 bis 30:1.

Gewöhnlich liegen in dem Reiniger, insbesondere wenn Paraffinsulfonat das Reinigungsmittel ist, 0,05 bis 5% und vorzugsweise 0,1 bis 0,3% an polyvalentem oder multivalentem Metall (oder Metallion), vorzugsweise Magnesium oder Aluminium und noch bevorzugter Magnesium vor. Ferner liegt der Prozentgehalt an Parfum normalerweise im Bereich von 0,2 bis 2%, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,5%, wobei das Parfum normalerweise mindestens zu 0,1% Terpen oder Terpeneol ist. Das Terpeneol ist alpha-Terpeneol und wird vorzugsweise zugegeben, um die Menge an Parfum zu verringern, wodurch das gesamte Parfum (einschließlich des alpha-Terpeneols) zu 50 bis 90%, vorzugsweise zu etwa 80% Terpeneol ist.

Für bevorzugte Formulierungen der erfindungsgemäßen Reiniger, die sich darin unterscheiden, daß einer zwei anionische Reinigungsmittel und der andere lediglich einen umfaßt, enthält letzterer 3 bis 5% an Natriumparaffinsulfonat, wobei das Paraffin C₁₄ bis C₁₇ ist, 2 bis 4% an nicht-ionischem Reinigungsmittel, welches ein Kondensationsprodukt ist von einem Fettalkohol aus 9 bis 15 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol höheren Fettalkohols, 3 bis 7% einer 1:1:1 oder 2:5:1 Mischung von Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, 0,1 bis 0,3% an Phosphorsäure, 0,03 bis 0,1% an Aminotris-(methylenphosphonsäure), 0,1 bis 0,2% an Magnesiumionen, 0,5 bis 2% an Parfum, wobei 50 bis 90% davon alpha-Terpeneol ist, 0 bis 5% an Hilfsstoffen und zu 75 bis 90% Wasser. Noch bevorzugter umfaßt oder besteht ein derartiger Reiniger im wesentlichen aus etwa 4% Natriumparaffin (C₁₄- bis C₁₇)-Sulfonat, etwa 3% des nicht-ionischen Reinigungsmittels, etwa 5% einer 2:5:1 Mischung der Dicarbonsäuren, etwa 0,2% Phosphorsäure, etwa 0,05% Aminotris(methylenphosphonsäure), etwa 1% Parfum, welches etwa 0,8% alpha-Terpeneol einschließt, etwa 0,7% Magnesiumsulfat (wasserfrei), etwa 3% Hilfsstoffe und etwa 83% Wasser.

Eine andere bevorzugte Formulierung umfaßt 0,5 bis 2% an Natriumparaffinsulfonat, wobei das Paraffin C₁₄ bis C₁₇ ist, 2 bis 4% an mit Natrium ethoxyliertem höheren Fettalkoholsulfat, wobei der höhere Fettalkohol 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist und pro Mol 1 bis 3 Ethylenoxidgruppen enthält, 2 bis 4% an nichtionischem Reinigungsmittel, welches ein Kondensationsprodukt ist von einem Fettalkohol aus 9 bis 15 Kohlenstoffatomen mit 3 bis 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol, 3 bis 7% einer 1:1:1 Mischung von Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, 0,1 bis 0,3% an Phosphorsäure, 0,01 bis 0,05% an Aminotris-(methylenphosphonsäure), 0,09 bis 0,17% an Magnesiumionen, 0,5 bis 2% an Parfum, wovon mindestens 10% Terpen(e) und/oder Terpeneol sind, 0 bis 5% an Hilfsstoff(en) und zu 75 bis 90% Wasser. Noch bevorzugter umfaßt oder besteht ein derartiger Reiniger mit zwei anionischen Reinigungsmitteln im wesentlichen aus etwa 1% Natriumparaffin (C₁₄- bis C₁₇)-Sulfonat, etwa 3% mit Natrium ethoxyliertem höheren Fettalkoholsulfat, wobei der höhere Fettalkohol Laurylalkohol ist und der Grad an Ethoxylierung 2 Mol Ethylenoxid pro Mol ist, etwa 3% nicht-ionischem Reinigungsmittel, welches ein Kondensationsprodukt ist von einem linearen C₉- bis C₁₁-Alkohol und 5 Mol Ethylenoxid, etwa 5% einer 1:1:1 Mischung von Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure, etwa 0,2% Phosphorsäure, etwa 0,03% Aminotris-(methylenphosphonsäure), etwa 0,7% Magnesiumsulfat (wasserfrei), etwa 2% Hilfsstoffe und 84% Wasser.

Der pH-Wert der vielen bevorzugten Mikroemulsionsreiniger liegt gewöhnlich bei 1–4, vorzugsweise bei 1,5–3,5 und noch bevorzugter bei 2,5–3,5, z. B. bei 3. Der Wassergehalt der Mikroemulsionen liegt gewöhnlich bei 75 bis 90%, vorzugsweise bei 80 bis 85%, und der Gehalt an Hilfsstoffen beträgt 0 bis 5%, gewöhnlich 1 bis 3%. Sofern der pH-Wert nicht in dem gewünschten Bereich liegt, wird er gewöhnlich entweder mit Natriumhydroxid oder mit anderen geeigneten alkalischen Agenzien, oder mit einer geeigneten Säure, vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen eingestellt. Normalerweise wird der pH-Wert angehoben und nicht gesenkt werden müssen, sollte er jedoch gesenkt werden, kann auch mehr von der Dicarbonsäure-Mischung verwendet und dadurch eine Einstellung des pH-Wertes erreicht werden.

Die erfindungsgemäßen Reiniger in Form einer Mikroemulsion sind klare Öl-in-Wasser (O/W) Emulsionen und sind bei Raumtemperatur sowie bei erhöhten und niedrigen Temperaturen zwischen 10°C und 50°C stabil. Sie sind leicht gießbar und zeigen eine Viskosität im Bereich von 1 oder 2 bis 150 oder 200 Centipoise, z. B. 5 bis 40 cP, wobei man gewünschtenfalls die Viskosität teilweise durch Zugabe eines Verdickungsmittels, wie niederer Alkylcellulose, z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, oder eines in Wasser löslichen Harzes, z. B. Polyacrylamid und Polyvinylalkohol kontrollieren kann. Jeglicher Neigung des Produktes zum unerwünschten Schäumen kann durch Einarbeiten einer kleineren Menge eines geeigneten Schaum-Bekämpfungsmittels, wie einem Silikon, z. B. Dimethylsilikon, in die Formulierung entgegengewirkt werden. Alternativ kann ein schaumreduzierendes, nichtionisches Reinigungsmittel wie Plurafac® LF 132 verwendet werden, welches ein nicht-ionisches Tensid mit einer „capped“ Endgruppe aus einem ethoxylierten und propoxylierten C₁₃- bis C₁₅-Alkohol ist.

Die erfindungsgemäßen Flüssigreiner können durch reines Mischen der vielen Komponenten hergestellt werden, wobei die Reihenfolge der Zugabe nicht kritisch ist. Jedoch ist es für die verschiedenen in Wasser löslichen Komponenten wünschenswert, diese zusammenzumischen, die in Öl löslichen Komponenten in einem getrennten Arbeitsgang zusammenzumischen und die beiden Mischungen zu vereinigen, wobei der in Öl lösliche Anteil dem in Wasser löslichen Anteil (in dem Wasser) unter Rühren oder anderer Bewegung zugegeben wird. In einigen Fällen kann dieses Vorgehen geändert werden, um irgendeine unerwünschte Reaktion zwischen den Komponenten zu verhindern. Beispielsweise würde man konzentrierte Phosphorsäure nicht direkt Magnesiumsulfat oder einem Farbstoff zugeben, sondern man würde diese Komponenten als wäßrige Lösungen, vorzugsweise verdünnte Lösungen, zugeben.

Der Reiniger kann wünschenswerterweise in manuell zu betätigenden Sprühverteilungsbehältern abgepackt sein, welche gewöhnlich und vorzugsweise aus synthetischen, organischen, polymeren Kunststoffen, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyvinylchlorid (PVC) hergestellt sind. Ferner schließen derartige Behälter vorzugsweise Verschlüsse, Spritzdüsen, Steigrohre und assoziierte Dispenserteile aus Nylon oder anderen nicht-reaktiven Kunststoffen ein, wodurch der auf diese Weise abgepackte Reiniger ideal für den Gebrauch bei „Spray und Wisch“-Anwendungen geeignet ist. Jedoch kann der Reiniger in einigen Fällen, wie beim Vorliegen von starken Kalkkrusten und Seifenschäumablagerungen aufgebracht bleiben, bis er die Ablagerungen gelöst oder gelockert hat, und kann dann abgewischt oder abgespült werden, oder mehrfach aufgebracht und nachfolgend mehrfach entfernt werden, bis die Ablagerungen verschwunden sind. Für das Auftragen mittels Sprühen wird die Viskosität der Mikroemulsion (oder gewöhnlichen Emulsion, sofern anstelle dieser verwendet) wünschenswerterweise erhöht, so daß die Flüssigkeit an der zu reinigenden Oberfläche haftet, was insbesondere wichtig ist, wenn es sich um eine vertikale Oberfläche

handelt, um ein sofortiges Abfließen des Reinigers und ein damit verbundener Verlust an Wirksamkeit zu verhindern. Manchmal kann das Produkt als „Aerosolspraytyp“ formuliert werden, so daß sein aus dem Aerosolbehälter austretender Schaum an der zu reinigenden Oberfläche haftet. In anderen Fällen kann das wäßrige Medium so sein, daß es zu einem Gel oder einer Paste führt, welche auf die Oberfläche mit der Hand, vorzugsweise mit einem Schwamm oder Lappen aufgetragen und mittels einer Kombination aus Abspülen und Wischen, vorzugsweise mit einem Schwamm, entfernt wird, wonach man sie bis zum Glanz trocknen lassen oder mit einem Lappen trocknen kann. Falls durchführbar, kann die gereinigte Oberfläche natürlich abgespült werden, um sämtliche Säurespuren von ihr zu entfernen.

Obgleich es gewöhnlich beabsichtigt ist, die beschriebenen Formulierungen mit den genannten Konzentrationen unverdünnt anzuwenden, schließt die Erfindung deren Verdünnung vor Gebrauch ein, und derartig verdünnte Formulierungen werden ebenfalls von der Erfindung eingeschlossen. Dementsprechend können konzentrierte Formulierungen mit den Komponenten in denselben Verhältnissen wie zuvor beschrieben hergestellt und in geeigneter Weise verwendet werden, oder sie können vor Gebrauch mit bis zu 5 Gewichtsteilen Wasser verdünnt werden, um die beschriebenen Zusammensetzungen herzustellen. Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden, wobei sich alle Mengen- und Prozentangaben, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht und alle Temperaturangaben auf °C beziehen.

Beispiel 1

Bestandteil	Gew.-%
Natriumparaffinsulfonat (Paraffin mit C ₁₄ bis C ₁₇)	1,00
Natriumlauryl ethersulfat (2 Mol Ethylenoxid (EtO) pro Mol)	3,00
Nicht-ionisches Reinigungsmittel aus linearem C ₉ - bis C ₁₁ -Alkoholethoxylat (5 Mol EtO pro Mol Alkohol)	3,00
Magnesiumsulfat heptahydrat (Epsom-Salze)	1,35
Bernsteinsäure	1,67
Glutarsäure	1,67
Adipinsäure	1,67
Aminotris-(methylphosphonsäure)	0,03
Phosphorsäure	0,20
Parfum (enthält etwa 40% Terpene)	1,00
Farbstoff (1% wäßrige Lösung von blauem Farbstoff)	0,10
Natriumhydroxid (50% wäßrige Lösung; Verringerung der Wassermenge je nach verwendeter Menge NaOH-Lösung)	q. s.
Wasser (entionisiert)	85,31
	<u>100,00</u>

Der Mikroemulsionsreiniger wird hergestellt, indem man die Reinigungsmittel im Wasser löst und der Reinigungsmittellösung nachfolgend den Rest der in Wasser löslichen Materialien bis auf das Parfum und das Mittel zum Einstellen des pH-Wertes (Natriumhydroxid-Lösung) unter Rühren zugibt. Der pH-Wert wird auf 3,0 eingestellt und das Parfum anschließend in die wäßrige Lösung einrührt, wodurch sich augenblicklich die gewünschte Mikroemulsion einstellt, die eine klare blaue Farbe und eine Viskosität im Bereich von 2–20 cP aufweist. Falls die Viskosität zu niedrig ist oder falls es gewünscht ist, sie zu erhöhen, werden in die Formulierung etwa 0,1 bis 1%, z. B. 0,5% eines geeigneten Kautschuks oder Harzes, wie Natriumcarboxymethylcellulose (CMC) oder Hydroxypropylmethylcellulose, oder Polyacrylamid oder Polyvinylalkohol, oder eine geeignete Mischung davon eingearbeitet.

Der Säurereiniger wird in mit Spritzdüsen aus Polypropylen bestückten Spritzflaschen aus Polyethylen abgefüllt, wobei die Spritzdüsen auf geschlossene Sprüh- und Strömposition einstellbar sind. Bei der Anwendung wird die Mikroemulsion auf den „Badewannenring“ einer Badewanne aufgesprüht, welcher neben Seifenschaum und fettigen Verschmutzungen auch Kalkkrusten aufweist. Die aufgebrachte Menge beträgt etwa 5 ml für 5 m des Ringes (welcher etwa 3 cm breit ist). Nach dem Auftragen und einer Wartezeit von etwa 2 Minuten wird der Ring mit einem Schwamm abgewischt und mit Wasser abgespült. Es hat sich herausgestellt, daß die Fettverschmutzung, der Seifenschaum und selbst die Kalkkruste wirksam entfernt worden sind. Wenn die Kalkkruste besonders dick oder besonders stark anhaftet, kann ein zweites Auftragen wünschenswert sein, wird aber nicht als die Regel betrachtet.

Die Oberfläche einer Badewanne (oder einer Dusche) kann abgespült werden, was aber nicht erforderlich ist. Manchmal ist trockenes Abwischen ausreichend, aber falls gewünscht, kann die Oberfläche zur Entfernung von jeglichem Säurerückstand mittels eines Schwamms und Wasser abgespült oder mit einem nassen Lappen abgewischt werden, wobei es in solchen Fällen nicht erforderlich ist, mehr als die 10fache Menge Wasser, bezogen auf das Gewicht des aufgetragenen Reinigers, zu verwenden. Mit anderen Worten braucht die Oberfläche nicht vollständig mit Wasser abgespült werden und ist dennoch sauber und glänzend (vorausgesetzt, daß sie ursprünglich glänzend war). Daneben wird der Reiniger zur Reinigung von Duschkacheln, Bodenfliesen im Badezimmer, Küchenfliesen, Spülbecken und Emailware angewendet, im allgemeinen ohne deren Oberflächen zu beschädigen. Viele von derartigen Oberflächen sind gegenüber Säure beständig, aber ein Handelsprodukt muß selbst auf weniger beständigen Oberflächen, wie europäischer Weißemaille (häufig auf einer Gußeisen- oder Stahlblechgrundlage), welche manchmal als Zirkonweiß-Pulveremaille bezeichnet wird, zu verwenden sein. Es ist eine Eigenschaft des oben beschriebenen Reinigers (und anderen erfindungsgemäßen Reinigern), daß sie harte Oberflächen wirksam reinigen, aber ionisierbare Säuren enthalten und deshalb nicht auf gegenüber Säure empfindlichen Oberflächen aufgebracht werden sollten. Trotzdem ist gezeigt worden, daß Badewannen aus europäischer Weißemaille durch sie nicht beschädigt werden, wobei diese ernsthaft verkratzt und stumpf werden, wenn sie mit Präparaten gereinigt werden, die den erfindungsgemäßen Reinigern bis auf die Mischung aus Phosphon- und -Phosphonsäure entsprechen.

Der hauptsächlich für den Schutz von europäischen Emailen verantwortliche Bestandteil der Formulierung ist die Phosphonsäure, wobei die Menge an einer solchen Säure in der Formulierung unter das normalerweise bei einem pH-Wert

von 3 erforderliche Minimum verringert worden ist. Bei Anwesenheit der Phosphorsäure, die bei einem derartigen pH-Wert für sich allein unwirksam ist, läßt sich die Wirkung der Phosphonsäure selbst beim normalen Minimum von 0,5% oder 0,6% erhöhen und dadurch der Anteil der teureren Phosphonsäure wesentlich verringern.

Bei Abwandlungen der beschriebenen Formulierungen werden alle Bestandteile bis auf Wasser, Phosphon- und Phosphorsäure so belassen und in denselben Verhältnissen verwendet. Im Versuch 1 a werden 0,05% an Aminotris-(methylendiphosphonsäure) verwendet und die Phosphorsäure weggelassen; im Versuch 1 b werden 0,5% an Ethylendiamintetra-(methylendiphosphonsäure) ohne Phosphorsäure verwendet; im Versuch 1 c werden 0,5% an Hexamethyldiamintetra-(methylendiphosphonsäure) ohne Phosphorsäure verwendet; im Versuch 1 d werden 0,4% an Diethylentriaminpenta-(methylendiphosphonsäure) mit 0,6% an Phosphorsäure eingesetzt; und im Versuch 1 e werden 0,1% an Diethylentriaminpenta-(methylendiphosphonsäure) mit 0,6% an Phosphorsäure verwendet. Die Reinigungskraft der Formulierungen 1 d und 1 e sind etwa gleichwertig, was darauf hindeutet, daß durch die Anwesenheit der Phosphorsäure, welche als Schutzstoff für Oberflächen gegen die Wirkungen der in der Formulierung anwesenden Carbonsäuren im wesentlichen unwirksam ist, der Anteil an Phosphonsäure zum Schutz der Oberflächen auf 1/4 der zuvor erforderlichen Menge verringert wird. Ähnliche Wirkungen lassen sich erzielen, wenn man Phosphorsäure in den Formulierungen von 1 b und 1 c in etwa denselben Mengen wie in Beispiel 1 und Beispiel 1 e verwendet. Wenn bei Gebrauch des Reinigers starkes Schäumen auftritt, kann man ein Antischaummittel wie ein Silikon, z. B. Dimethylsilikon zugeben, oder das nicht-ionische Reinigungsmittel durch Plurafac LF 132 ersetzen. Alternativ kann gewünschtenfalls Coco-Diethanolamid zur Verstärkung des Schäumens zugegeben werden.

Beispiel 2

Bestandteil	Gew.-%
Natriumparaffinsulfonat (C ₁₄ - bis C ₁₇ -Paraffin)	4,00
Nicht-ionisches Reinigungsmittel (Kondensationsprodukt von 1 Mol C ₉ - bis C ₁₁ -Fettalkohol und 5 Mol EtO)	3,00
Magnesiumsulfat heptahydrat	1,50
Gemischte Bernstein-, Glutar- und Apidinsäure (1:1:1)	5,00
Aminotris-(methylendiphosphonsäure)	0,03
Phosphorsäure	0,20
Parfum	1,00
Farbstoff (1% wäßrige Lösung von blauem Farbstoff)	0,05
Natriumhydroxid (50% wäßrige Lösung; die Wassermenge kann in Abhängigkeit der verwendeten Menge an NaOH-Lösung verringert werden)	q. s.
Wasser, entionisiert	85,22
	100,00

Derartige Zusammensetzungen werden gemäß Beispiel 1 hergestellt und untersucht und zeigten vergleichbar gute Ergebnisse. Die Mikroemulsionen weisen ein klares, helleres Blau auf und der pH-Wert ist auf 3,0 eingestellt worden. Die Reiniger entfernen Seifenschaum und fettige Verschmutzungen leicht von harten Oberflächen und lösen und fördern ebenfalls die Entfernung von Kalkkrusten unter geringfügigem Abspülen oder Abschwämmen gemäß Beispiel 1. Die Anwesenheit der Aminotris-(methylendiphosphonsäure) verhindert die Beschädigung der gegenüber Säure empfindlichen Oberflächen durch die Carbonsäuren und die Gegenwart der Phosphorsäure erlaubt die Verringerung des Anteils an Aminotris-(methylendiphosphonsäure) auf die verwendete Menge. Beispielsweise benötigt man in einem als 2a bezeichneten, abgewandelten Beispiel 2, ohne Gegenwart von Phosphorsäure 0,1% der Aminotris-(methylendiphosphonsäure), um eine Beschädigung von bestimmter europäischer Emaille durch die Reinigungszusammensetzung zu verhindern. Im Beispiel 2 b, in dem die Formulierung dieselbe wie in Beispiel 2 ist mit der Ausnahme, daß die Phosphon- und Phosphorsäuren durch 0,2% Aminoalkylenphosphonsäure (Diethylentriaminpenta-(methylendiphosphonsäure)) bzw. 0,6% Phosphorsäure ersetzt sind, wird europäische Emaille ebenfalls nicht beschädigt, wobei zur Erzielung derselben gewünschten Wirkung ohne Gegenwart der Phosphorsäure 0,5% der Phosphonsäure erforderlich sind. Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn die 0,5% der Phosphonsäure durch dieselbe Menge Ethylendiamintetra-(methylendiphosphonsäure) oder Hexamethyldiamintetra-(methylendiphosphonsäure), oder durch 0,2% und 0,5% der Aminoalkylenphosphonsäure bzw. Phosphorsäure ersetzt werden. Damit wird aus diesem Beispiel (und den Beispielen 1 und 2) ersichtlich, daß Phosphorsäure, die zum Schutz von gegenüber Säure empfindlichen Oberflächen gegen Wirkungen von Carbonsäuren in den vorliegenden Reinigern im wesentlichen unwirksam ist, die schützende Wirkung der Phosphonsäuren verbessert, und dieses in bedeutender Weise für Badewannen aus europäischer Emaille zu leisten vermag, die sonst durch die beschriebenen Reiniger beschädigt werden würden.

Beispiel 3

Bestandteil	Gew.-%
Entionisiertes Wasser	82,339
C ₁₄ - bis C ₁₇ -Paraffinnatriumsulfonat (60% wirksam, Hostapur SAS)	6,670
*Mischung aus Glutar-, Bernstein- und Adipinsäure (mf'd. von DuPont)	5,000
Nicht-ionisches Reinigungsmittel (Plurafac LF 400, ethoxypropoxylierter, höherer Fettalkohol, mf'd. von BASF)	3,000
Epsom-Salze	1,500
Aminotris-(methylenphosphonsäure)	0,050
Phosphorsäure (85%)	0,230
Parfum (Fichtenduft-Typ, enthaltend Terpene)	0,200
Alpha-Terpineol (Parfumersatz)	0,800
Formalin (Konservierungsmittel)	0,200
2,6-Di-tert.-butyl-para-cresol (Antioxidanz)	0,010
CI Acid Blue 104-Farbstoff	0,001
	<u>100,000</u>

* 57,5% Glutarsäure, 27% Bernsteinsäure und 12% Adipinsäure.

Die Formulierung wird in zuvor beschriebener Weise hergestellt und untersucht und hat sich bei der Reinigung von Gegenständen aus mit europäischer Emaille überzogenem Gußeisen oder Stahlblech mit gegenüber Säure empfindlichen harten Oberflächen, wie Wannen und Spülbecken, im Hinblick auf fettige Verschmutzungen als befriedigend erwiesen und fördert das Entfernen von Seifenschäumen und Kalkkrusten auf solchen Oberflächen. Wenn man die Phosphon- und Phosphorsäuren oder eine von ihnen bei der Formulierung wegläßt, werden derartige Oberflächen von dem Reiniger angegriffen und aufgelöst. Die Anwesenheit der Phosphorsäure erlaubt eine Verringerung des Anteils an Phosphonsäure, welche erforderlich ist, um den Reiniger in der Weise zu hemmen, daß er europäische Emaille nicht angreift, wobei die Verringerung insbesondere aus wirtschaftlichen Gründen aber auch aus funktionellen Erwägungen bedeutend ist. Das alpha-Terpineol ersetzt etwas von dem Parfum und hilft bei der Bildung der Mikroemulsion, ohne den angenehmen Duft zu zerstören, der das Parfum dem Produkt verleiht, wobei sich solche Ergebnisse auch mit Parfumen eines anderen Fichtentyps erhalten lassen. Das alpha-Terpineol, wie die Terpenbestandteile eines Parfums vom Fichtentyp, fördert die Bildung der Mikroemulsion, wobei das Terpeneol sogar noch aktiver ist, da es im wesentlichen zu 100% aus einer Verbindung des Terpen-Typs besteht, wohingegen die Parfume normalerweise weniger als 50% an Terpenen enthalten.

Beispiel 4

Bestandteil	Gew.-%
Natriumparaffinsulfonat (C ₁₄ - bis C ₁₇ Paraffin)	4,0
Nicht-ionisches Reinigungsmittel aus C ₁₃ - bis C ₁₅ -Fettalkoholethoxylat (7 Mol EtO und 4 Mol Propylenoxid [PrO] pro Mol Alkohol)	3,0
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	1,5
Parfum	0,8
Aminotris-(methylenphosphonsäure), bezeichnet als APA	siehe unten
Phosphorsäure	siehe unten
Organische Säure (hauptsächlich säurebildender Bestandteil)	siehe unten
Wasser	<u>g. s.</u>
	100,00

In den oben genannten Formulierungen für saure Reinigungsmikroemulsionen wurden organische Säuren und nachfolgend beschriebene Korrosionsschutzsysteme eingeschlossen. Reinigungszusammensetzungen wurden hergestellt und gemäß Beispiel 1 untersucht. Optische Bewertungen und Glanzmeßwerte sind nachfolgend angegeben.

Tabelle 1

Säuren	Korrosionsschutzsystem		Glanzwert	Glanzverlust	Optische Bewertung
5% Milchsäure	–	Vor Behandlung	96		
	%	Nach 30 min	24	75	V. A.
	0,4 Aminophosphorsäure (APA) +	Vor Behandlung	92		
	0,4 Phosphorsäure	Nach 30 min	92	0	N. V. A.
	0,8 APA	Vor Behandlung	98		
		Nach 30 min	51	48	V. A.
	0,8 Phosphorsäure	Vor Behandlung	94		
	Nach 30 min	52	45	V. A.	
5% Essigsäure	–	Vor Behandlung	97		
	%	Nach 30 min	36	63	V. A.
	0,03 APA +	Vor Behandlung	104		
	0,2 Phosphorsäure	Nach 30 min	104	0	N. V. A.
	0,23 APA	Vor Behandlung	99		
		Nach 30 min	50	49	V. A.
	0,23 Phosphorsäure	Vor Behandlung	106		
	Nach 30 min	53	50	V. A.	
5% Propionsäure	–	Vor Behandlung	87		
	%	Nach 30 min	33	62	V. A.
	0,03 APA +	Vor Behandlung	92		
	0,2 Phosphorsäure	Nach 30 min	92	0	N. V. A.
	0,23 APA	Vor Behandlung	89		
		Nach 30 min	45	49	V. A.
	0,23 Phosphorsäure	Vor Behandlung	91		
	Nach 30 min	38	58	V. A.	
3% Maleinsäure	–	Vor Behandlung	95		
	%	Nach 30 min	40	58	V. A.
	0,03 APA +	Vor Behandlung	92		
	0,20 Phosphorsäure	Nach 30 min	92	0	N. V. A.
	0,23 APA	Vor Behandlung	106		
		Nach 30 min	73	31	V. A.
	0,23 Phosphorsäure	Vor Behandlung	97		
	Nach 30 min	65	33	V. A.	
5% Acrylsäure	–	Vor Behandlung	96		
	%	Nach 30 min	48	50	V. A.
	0,03 APA +	Vor Behandlung	94		
	0,2 Phosphorsäure	Nach 30 min	94	0	N. V. A.
	0,23 APA	Vor Behandlung	101		
		Nach 30 min	77	24	V. A.
	0,23 Phosphorsäure	Vor Behandlung	103		
	Nach 30 min	68	34	V. A.	
5% Weinsäure	–	Vor Behandlung	99		
	%	Nach 30 min	35	65	V. A.
	0,4 APA +	Vor Behandlung	97		
	0,5 Phosphorsäure	Nach 30 min	97	0	N. V. A.
	0,9 APA	Vor Behandlung	105		
		Nach 30 min	71	32	V. A.
	0,9 Phosphorsäure	Vor Behandlung	98		
	Nach 30 min	23	77	V. A.	
5% Gluconsäure	–	Vor Behandlung	97		
	%	Nach 30 min	34	65	V. A.
	0,05 APA +	Vor Behandlung	93		
	0,4 Phosphorsäure	Nach 30 min	93	0	N. V. A.
	0,45 APA	Vor Behandlung	107		
		Nach 30 min	82	23	V. A.
	0,45 Phosphorsäure	Vor Behandlung	104		
	Nach 30 min	45	57	V. A.	

Fortsetzung Tabelle 1

Säuren	Korrosionsschutzsystem	Glanzwert	Glanzverlust	Optische Bewertung	
5% Ascorbin-säure	–	Vor Behandlung	96	83	V. A.
	%	Nach 30 min	16		
	0,03 APA +	Vor Behandlung	92	0	N. V. A.
	0,2 Phosphorsäure	Nach 30 min	92		
	0,23 APA	Vor Behandlung	95	21	V. A.
		Nach 30 min	75		
	0,23 Phosphorsäure	Vor Behandlung	97	24	V. A.
		Nach 30 min	74		
5% Zitronen-säure	–	Vor Behandlung	99	61	V. A.
	%	Nach 30 min	39		
	0,4 APA +	Vor Behandlung	93	0	N. V. A.
	0,5 Phosphorsäure	Nach 30 min	93		
	0,9 APA	Vor Behandlung	99	41	V. A.
		Nach 30 min	58		
	0,9 Phosphorsäure	Vor Behandlung	102	65	V. A.
		Nach 30 min	36		
5% C ₁₂ -C ₁₄ (EO) ₅ OCH ₂ -COOH Akypo RLM 45 von Chemy	–	Vor Behandlung	85	82	V. A.
	%	Nach 30 min	15		
	0,03 APA +	Vor Behandlung	99	0	N. V. A.
	0,2 Phosphorsäure	Nach 30 min	99		
	0,23 APA	Vor Behandlung	89	17	V. A.
		Nach 30 min	74		
	0,23 Phosphorsäure	Vor Behandlung	91	19	V. A.
		Nach 30 min	74		

Alle in oben beschriebener Weise hergestellten und untersuchten Zusammensetzungen wiesen einen pH-Wert von 3 auf, welcher mittels Zugabe von wäßriger NaOH eingestellt wurde.

Aus den Daten ist klar ersichtlich, daß europäische Emaille durch die Anwesenheit der Kombination von APA und Phosphorsäure in den Zusammensetzungen vor einem Angriff (NVA) durch die organische Säure des Reinigers geschützt wird, was für eine Vielzahl von organischen Säuren zutrifft. Demgegenüber führten die Reiniger ohne APA oder ohne Phosphorsäure oder ohne beide zu sichtbaren Angriffen (VA). Glanzbewertungen vor und nach Reinigung bestätigten die tatsächlich vorhandenen Unterschiede zwischen den Reinigern.

In Ergänzung zu den oben geschilderten Ergebnissen sollte angemerkt werden, daß Valeriansäure und Sorbinsäure ebenfalls in den gegebenen Formulierungen ausprobiert wurden. Jedoch verursachte Valeriansäure Phasentrennung und wurde daher nicht weiter untersucht, und die Versuche mit Sorbinsäure wurden aufgrund dessen unbefriedigender Löslichkeit in dem wäßrigen Medium (obgleich sie zusammen mit einer leichter löslichen organischen Säure verwendet werden könnte) ebenfalls abgebrochen. Das Kratzschutzsystem von APA und Phosphorsäure war gegenüber Oxal- und Malonsäuren in der gegebenen Formulierung unwirksam, offensichtlich, weil derartige Säuren für den Gebrauch in den erfindungsgemäßen Reinigern zu stark sind (und außerhalb der vorliegenden Erfindung liegen).

Die Konzentrationsniveaus der APA und der Phosphorsäure in den beschriebenen Reinigungszusammensetzungen sind bevorzugte Niveaus, da sie wirksam sind und nahe den minimal wirksamen Niveaus liegen. Selbstverständlich können größere Mengen derartiger Kratzschutzkomponenten eingeschlossen werden und werden ebenfalls wirksam sein, aber APA und andere Aminoalkylenphosphonsäuren sind teuer, so daß aus wirtschaftlichen Gründen normalerweise nahe dem Minimum liegende Niveaus angewendet werden. Ferner ist es aufgrund von Reglementierungen und manchmal auftretenden Verzögerungen des Abbaus häufig vorteilhaft, „sichere“ organische Säuren wie akzeptierte Genußsäuren, z. B. Zitronen- und Essigsäuren (aus Zitronensaft bzw. Essig), zu verwenden.

Beispiel 5

Dieses Beispiel erläutert die Anwendung von verschiedenen Verhältnissen und Konzentrationen der erfindungsgemäßen Kratzschutzkomponenten. Alle untersuchten Zusammensetzungen wiesen einen pH-Wert von 3 auf. Aus den Daten ist ersichtlich, daß alle verwendeten Kachelproben aus europäischer Emaille unter sichtbaren Angriffen durch die Reinigungszusammensetzung litten, sofern sie nicht APA enthielten, und selbst wenn APA anwesend war, wurden die Kacheln immer noch angegriffen, sofern nicht ebenfalls Phosphorsäure anwesend war und nur dann, wenn der Prozentsatz von APA auf mehr als 0,5% angehoben wurde (0,62% führte zu keinem sichtbaren Angriff). Es wurden aufgrund der verschiedenen Härtegrade der europäischen Emaille, wie sie auf verschiedene Oberflächen aufgetragen wurde, Abweichungen hinsichtlich der Konzentrationen von wirksamen Ersatzschutzkomponenten beobachtet. Jedoch sind diese Abweichungen relativ gering und eine Beschädigung von europäischer Emaille wird durch die Kombination in den erfindungsgemäß beanspruchten Formulierungen deutlich verhindert.

In der folgenden Tabelle sind die hergestellten und untersuchten Formulierungen sowie die erhaltene Ergebnisse zusammengefaßt.

Fortsetzung Tabelle 3

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Aminophosphon- säure	0,04	0,06	0,08	0,05	0,03	0,04	0,1	0,05	0,05	0,1	0,06	0,4	0,4	0,5
H ₃ PO ₄	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5	0,4
Madras-Parfum	0,8	0,8	0,8	0,3	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
pH-Wert	3,5	2,5	2,5	3	3	3	3	3,5	3	3,5	3	3,5	3	3
Angriff nach 30 min.	NVA	NVA	NVA	NVA	NVA	NVA	NVA	VA	NVA	NVA	NVA	VA	NVA	NVA
Glanzmeßwerte vor Behandlung	98	99	91	89	99	96	92	44	93	93	90	51	90	91
Glanzmeßwerte nach Behandlung	95	98	91	88	96	94	91	89	93	92	89	89	90	91

Beispiel 7

Wenn bei den oben angegebenen Formulierungen Veränderungen vorgenommen werden durch Ersetzen der in den Beispielen in spezifischer Weise erläuterten Reinigungsmittel durch andere Reinigungsmittel der beschriebenen Typen, durch Verwendung anderer polyvalenter Salze (oder deren Weglassen), durch Einsatz anderer Hilfsstoffe, wie Lösungsmitteln, um passive Reinigungen zu verbessern, durch Veränderung des pH-Wertes, durch Verwendung anderer Aminoalkylenphosphonsäuren und durch Veränderung der Verhältnisse der verschiedenen Komponenten $\pm 10\%$, 20% und 30% innerhalb der in der Beschreibung angegebenen Bereiche, sind brauchbare Mikroemulsionsreiniger erhältlich, die in befriedigender Weise harte Oberflächen reinigen, Seifenschaum und Kalkkrusten von ihnen entfernen, ohne diese Oberflächen zu beschädigen, selbst wenn sie aus europäischer Emaille oder aus Zirkonweiß-Emaille sind. Die Produkte liegen in sehr bevorzugter Weise in Form einer Mikroemulsion vor, aber selbst wenn die Mikroemulsion zu einer gewöhnlichen Emulsion zusammenfällt, ist sie als schonender Reiniger bei Seifenschäumen und Kalkkrusten brauchbar, so daß derartige Emulsionen ebenfalls von der Erfindung eingeschlossen sind. Die Erfindung erstreckt sich ferner auf konzentrierte und verdünnte Versionen derselben. Es kann bevorzugt sein, den Reiniger aus einer Sprühflasche zu dispensieren, aber er kann ebenfalls in herkömmliche Behälter abgefüllt werden. Diese kann in Form einer Paste oder eines Gels erfolgen, damit der Reiniger besser an zu bearbeitenden vertikalen Oberflächen anhaftet und länger mit diesen in Kontakt ist und nicht von ihnen abläuft, so daß er die Kalkkruste und den Seifenschaum für eine längere Zeit angreifen kann. Obgleich bereits erwähnt wurde, daß gemischte Komponenten selbst dort eingesetzt werden können, wo einzelne Komponenten spezifisch genannt werden, beziehen sich derartige Bezugnahmen ebenfalls auf Mischungen und es ist nicht erforderlich, daß nur reine Komponenten verwendet werden.

In sämtlichen Zusammensetzungen der vorhergehenden Beispiele ist die Zugabe eines schaumkontrollierenden oder schaumverringernenden, nicht-ionischen Reinigungsmittels wie dem zuvor beschriebenen, z. B. Plurafac LF 132, geeignet, um übermäßiges Schäumen des Reinigers zu verhindern, wobei das Schäumen insbesondere unvorteilhaft sein kann, wenn das anwesende anionische Reinigungsmittel ein hochschäumendes Tensid ist und wenn die Anwendung des Reinigers durch Mittel erfolgen soll, die intolerant gegenüber Schaum sind, wie Sprühflaschen. Der verwendete schaumregulierende Anteil an dem genannten nicht-ionischen Tensid liegt gewöhnlich in dem Bereich von 5 bis 100% des Gehaltes an nicht-ionischem Reinigungsmittel im Reiniger, vorzugsweise bei 10 bis 30% davon, z. B. bei etwa 20%.

Der erfindungsgemäße Gegenstand dieser Anmeldung ist im Hinblick auf Erläuterungen und bevorzugte Ausführungsformen beschrieben worden, ist jedoch nicht auf diese zu beschränken, da ein durchschnittlicher Fachmann mit Hilfe der Beschreibung und den Lehren der Anmelder in der Lage sein wird, Substituenten und Äquivalente zu verwenden, ohne den Schutzzumfang der Erfindung zu verlassen.