



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 22 768 T2** 2004.05.19

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 875 554 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 22 768.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 870 056.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **30.04.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.11.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/02**

C11D 3/37, C11D 7/08

(73) Patentinhaber:

**The Procter & Gamble Company, Cincinnati, Ohio,
US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München**

(72) Erfinder:

**Bianchetti, Giulia Ottavia, 00144 Rome, IT; Russo,
Elisabetta L., 00144 Rome, IT; Pace, (NMN), Luigi,
80067 Sorrento, IT**

(54) Bezeichnung: **Saure Zusammensetzungen zum Entfernen von Kalkstein**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft saure Zusammensetzungen für harte Oberflächen, insbesondere Zusammensetzungen für die Entfernung von Kalkbelag.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Leitungswasser enthält eine bestimmte Menge an solubilisierten Ionen, die sich nach der Verdunstung von Wasser schließlich als Salze, wie Calciumcarbonat, auf Oberflächen ablagern, die häufig mit Wasser in Kontakt sind, was zu einem unästhetischen Anblick der Oberflächen führt. Diese Bildung von Kalkbelag und das Phänomen der Ablagerung ist an Orten noch akuter, wo Wasser besonders hart ist.

[0003] Es ist allgemein im Fachbereich bekannt, dass Kalkbelagablagerungen mit sauren Lösungen chemisch entfernt werden können, und es wurde eine große Vielzahl an sauren Reinigungszusammensetzungen für diesen Zweck beschrieben.

[0004] Allerdings werden solche Kalkbelagentfernungszusammensetzungen von den Verbrauchern als reizende Detergensenzusammensetzungen wahrgenommen und viele Verbraucher leiden an Hautreizungen, wenn sie solche Zusammensetzungen verwenden.

[0005] Besonders bei der Verwendung solcher flüssigen, sauren Zusammensetzungen unterliegen die Hände des Anwenders leicht einer Reizung. Dazu kommt es, wenn diese Zusammensetzungen in Reinform verwendet werden, und auch, wenn sie in verdünnter Form verwendet werden.

[0006] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass Säuren die oberste Schicht der Epidermis der Haut angreifen können und den natürlichen pH-Wert der Haut verändern können. Dies kann zu einer Abnahme der Elastizität der Haut führen. Die Haut kann auch empfindlicher werden, was zu Trockenheit und Rauheit der Haut führt. Außerdem kann die Haut entzündet, rot, wund und/oder juckend werden.

[0007] Es ist somit ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die Hautmildheit von flüssigen sauren Zusammensetzungen, insbesondere von sauren Kalkbelagentfernungszusammensetzungen zu verbessern. Insbesondere ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, saure Kalkbelagentfernungszusammensetzungen bereitzustellen, die hautschonender sind und gleichzeitig eine hervorragende Kalkbelagentfernungsleistung zeigen.

[0008] Darüber hinaus ist es auch erwünscht, dass solche flüssigen sauren Zusammensetzungen zusätzlich zu der Fähigkeit, Kalkbelagablagerungen wirksam zu entfernen, die Fähigkeit haben sollten, den Oberflächen einen guten Glanz zu verleihen, die sie von Belag befreit haben. Allerdings wird der Oberflächenglanz häufig durch die geringe Affinität, die die Oberfläche mit Wasser aufweist, beeinträchtigt, wenn sie damit in Kontakt kommt. De facto hat Wasser die Tendenz, Tröpfchen auf der Oberfläche zu bilden, anstatt einen gleichmäßig über die Oberfläche verteilten dünnen Film zu bilden. Dies führt, wenn Wasser verdunstet, zur Ausfällung von schlecht wasserlöslichen, anorganischen Salzen, wie Calcium-/Magnesiumcarbonat und/oder Phosphatsalzen mit einer daraus resultierenden Bildung von Wasserflecken auf der Oberfläche und schließlich zu Kalkbelagablagerungen, was zu einem unästhetischen Anblick der Oberfläche führt.

[0009] Es ist daher ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, den Glanz zu verbessern, der auf einer mit sauren Zusammensetzungen, insbesondere mit sauren Kalkbelagentfernungszusammensetzungen behandelten Oberfläche vorgesehen ist. Insbesondere ist es ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, flüssige saure Zusammensetzungen bereitzustellen, welche der behandelten Oberfläche einen verbesserten Glanz verleihen, und die gleichzeitig eine hervorragende Kalkbelagentfernungsleistung zeigen.

[0010] Die vorliegende Erfindung überwindet dieses Probleme durch Formulieren flüssiger, saurer Zusammensetzungen, welche als saures System Sulfaminsäure und eine zweite Säure, sowie ein säurestabiles Polymer, wie hierin nachstehend beschrieben, umfassen. De facto wird sowohl der Glanz auf der mit den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung behandelten Oberfläche als auch die Hautmildheit der Zusammensetzungen verbessert unter gleichzeitiger Vorsehung einer Kalkbelag-Entfernungsleistung bei der damit behandelten Oberfläche. De facto wird vom Verbraucher eine geringere Hautreizung wahrgenommen, wenn seine Haut mit den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung in Berührung kommt, und es ist eine geringere Bildung von Wasserflecken und/oder gar von Kalkbelagablagerungen auf einer Oberfläche festzustellen, die mit den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung behandelt wurde und später mit Wasser in Kontakt kommt, zum Beispiel während einer Spüloperation.

[0011] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass der Glanzvorteil, der einer mit den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung behandelten harten Oberfläche verliehen wird, selbst nach mehreren Abspülzyklen anhält, wodurch ein lang anhaltender Schutz gegen die Bildung von Wasserflecken und/oder Kalkbelagablagerungen auf der Oberfläche und somit lang anhaltende glänzende Oberflächen vorgesehen werden: Mit anderen Worten, die Hausfrau hat den Vorteil, die nächste Belagentfernungsoperation hinauszögern zu können. Vorteilhafter Weise werden die hierin beschriebenen Glanzvorteile bei sehr niedrigen Anteilen

von säurestabilen Polymeren in den sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung erhalten.

[0012] Ein weiterer Vorteil der flüssigen sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, welche das saure System und das säurestabile Polymer, wie hierin beschrieben, umfassen, ist, dass die behandelten Oberflächen glatter werden (dies kann durch Berühren der Oberflächen erkannt werden). Dies kann auch dazu beitragen, dem Verbraucher die Wahrnehmung einer perfekt von Belag befreiten Oberfläche zu vermitteln.

[0013] Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können auf einer Vielzahl an Oberflächen, einschließlich Metalloberflächen, wie Aluminium, verchromtem Stahl, nichtrostendem Stahl, synthetischen Materialien, wie Vinyl, Linoleum, glasierten oder unglasierten Keramikfliesen und/oder Emailloberflächen, verwendet werden.

Stand der Technik

[0014] Kalkbelagzusammensetzungen, welche Sulfaminsäure umfassen, sind in dem Fachbereich bekannt. Die EP-A-666 305 offenbart saure Kalkbelagentfernungszusammensetzungen, welche Maleinsäure und eine zweite Säure wie Sulfaminsäure umfassen. Jedoch sind keine säurestabilen Polymere wie hierin beschrieben offenbart.

[0015] Die JP-63-309 596 offenbart Zusammensetzungen für harte Oberflächen, wie Küchenutensilien bzw. Essgeschin, die mindestens 10% Tenside und 0,3% einer oder mehrerer Polystyrolsulfonsäuren oder Salze davon enthalten. Die Zugabe von Polystyrolsulfonsäure oder von deren Salzen in einer flüssigen Zusammensetzung für harte Oberflächen, die ein Tensid enthält, ermöglicht die Vorbeugung gegen Wasserflecken. Das saure System gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht offenbart.

[0016] Die EP-A-467 472 offenbart eine flüssige Zusammensetzung für harte Oberflächen mit kationischen, quaternisierten Antistatik-/Antischmutz-Polymeren. Kationisches, quaternisiertes Polymethacrylat schließt Beta(triallcylammonium)ethylmethacrylate/acrylate ein. Zudem können, während kationische und anionische Polymere bevorzugt sind, nichtionische Polymere ebenfalls verwendet werden, wie Vinylpyrrolidonpolymere, Copolymer von Methylvinylether und Maleinsäureanhydrid. Das saure System gemäß der vorliegenden Erfindung ist nicht offenbart.

[0017] Die WO 94/26858 offenbart saure Zusammensetzungen (pH-Wert 2–8), welche ein nichtionisches Tensid und ein anionisches Polymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von weniger als 1 000 000 umfassen, wobei das Polymer frei von quaternären Stickstoffgruppen ist. Das saure System der vorliegenden Erfindung ist nicht offenbart.

Zusammenfassung der Erfindung

[0018] Die vorliegende Erfindung betrifft eine flüssige, saure Zusammensetzung, die für die Entfernung von kalkbelaghaltigen Flecken von einer harten Oberfläche geeignet ist, mit einem pH-Wert unterhalb 5 und welche 0,01% bis 20% der Gesamtzusammensetzung einer Sulfaminsäure, 0,01 bis 45 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung einer zweiten Säure und 0,001 bis 10 Gew.-% eines säurestabilen Polymers, gewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polycarboxylatpolymer, einem sulfonierten Polystyrolpolymer, einem Vinylpyrrolidonhomopolymer oder -copolymer, einem Polyalkoxylenglykol und Mischungen davon, umfasst.

[0019] Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Verfahren zum Behandeln harter Oberflächen, in welchem eine saure, flüssige Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung in ihrer Reinform oder in verdünnter Form auf die Oberflächen aufgebracht wird, dann auf den Oberflächen belassen wird, um zu wirken, und danach durch Abspülen entfernt wird.

[0020] Die vorliegende Erfindung umfasst auch die Verwendung einer flüssigen sauren Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, um kalkbelaghaltige Flecken von einer harten Oberfläche zu entfernen, wodurch der Oberfläche ein lang anhaltender Glanz verliehen wird, nachdem sie das erste Mal mit der Zusammensetzung behandelt wurde.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung die Verwendung einer flüssigen sauren Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, die für die Entfernung von kalkbelaghaltigen Flecken von einer harten Oberfläche geeignet ist, um die Bildung von Kalkbelagablagerungen auf der harten Oberfläche zu reduzieren, wenn sie mit Wasser in Berührung kommt, nachdem die harte Oberfläche das erste Mal mit der Zusammensetzung behandelt wurde.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die flüssigen sauren Zusammensetzungen:

[0022] Die flüssigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung sind saure Zusammensetzungen. Folglich werden die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bei einem pH-Wert unterhalb 5, vor-

zugsweise unterhalb 4, stärker bevorzugt bei einem pH-Wert zwischen 0 und 3, noch stärker bevorzugt zwischen 0,1 und 2,5, und noch stärker bevorzugt zwischen 0,1 und 2, und am meisten bevorzugt bei einem pH-Wert zwischen 0,3 und 1,5 formuliert.

[0023] Die flüssigen Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise wässrige Zusammensetzungen. Deshalb umfassen sie typischerweise 50 bis 98 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung an Wasser, vorzugsweise 60% bis 95%, und stärker bevorzugt 70% bis 90%.

[0024] Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen als erstes wesentliches Merkmal Sulfaminsäure. Sulfaminsäure kann in den Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung in ihrer Säureform oder als Alkalimetallsalze davon zugesetzt werden. Daher kann Sulfaminsäure zum Beispiel als Sulfamat zugesetzt werden. Sulfaminsäure ist kommerziell unter dem Handelsnamen Sulfaminsäure von Albright & Wilson oder Nissan Chemicals verfügbar.

[0025] Folglich umfassen die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung 0,01 bis 20 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung an Sulfaminsäure, vorzugsweise 0,1% bis 10%, und stärker bevorzugt von 0,1% bis 5%.

[0026] Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen als zweites wesentliches Merkmal eine zweite Säure oder eine Mischung davon. Mit "zweite Säure" sind hierin jegliche starken und/oder schwachen organischen oder anorganischen Säuren gemeint, die Fachleuten auf dem Gebiet bekannt sind, mit der Ausnahme der Sulfaminsäure. De facto können solche Säuren in ihrer sauren Form oder in der Form ihrer Salze (Mono-, Di-, Trisalze) und in allen ihren wasserfreien und hydratisierten Formen oder Mischungen davon verwendet werden. Solche Säuren können typischerweise in der Form ihrer Alkalimetallsalze (z. B. Natriumsalz und Kaliumsalz), oder ihrer Alkalihydrogensäuresalze verwendet werden. Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind für die Entfernung von Kalkbelag oder -schmutz, welcher Kalkbelag als Hauptkomponente umfasst, bestimmt. Somit ist es erwünscht, dass die zweite Säure die Kalkbelag-Entfernungsleistung von Sulfaminsäure verstärkt.

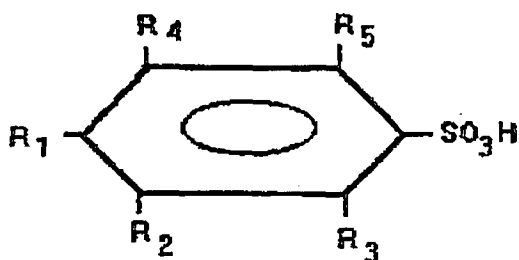
[0027] Vorzugsweise besitzen die zweiten Säuren, die hierin verwendet werden, die besonders wirksam sind in der Entfernung von Kalkbelag auf vielen Oberflächen, ihren ersten pKa von nicht mehr als 5, stärker bevorzugt von nicht mehr als 3, und am meisten bevorzugt von nicht mehr als 2. Beispiele für anorganische Säuren sind Sulfonsäurederivate, Maleinsäure (pKa = 1,83), Chlorwasserstoffsäure (pKa < 0), Salpetersäure (pKa < 0), Phosphorsäure (pKa = 2,1) und Schwefelsäure (pKa = 0,4). Ein Beispiel für organische Säure ist Citronensäure (pKa = 3,06).

[0028] Besonders geeignete zweite Kalkbelagentfernungssäuren, die gemäß der vorliegenden Erfindung Verwendung finden, sind schwache Säuren mit einem pKa von 5 bis 1,5, vorzugsweise 3 bis 1,5, wie Maleinsäure. Maleinsäureanhydrid ist gleichermaßen zweckmäßig für die Verwendung in den Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung. Tatsächlich ist Maleinsäureanhydrid allgemein billiger als Maleinsäure und wird in die Säureform umgewandelt, wenn es in ein wässriges Medium eingebracht wird.

[0029] Andere geeignete zweite Säuren sind Sulfonsäurederivate, einschließlich Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren.

[0030] Geeignete Alkylsulfonsäuren für die hierin beschriebene Verwendung sind lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkylsulfonsäuren oder Mischungen davon, wie Methansulfonsäure (pKa = 1,9), kommerziell beispielsweise von Aldrich, William Blythe & Co. Ltd. oder Elf Atochem. verfügbar.

[0031] Geeignete Arylsulfonsäuren zur hierin beschriebenen Verwendung entsprechen der Formel:



worin R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ jeweils H oder SO₃H oder lineare oder verzweigte C₁-C₄-Alkylketten oder Mischungen davon sind.

[0032] Bevorzugte Arylsulfonsäuren, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind jene, die keine oder nur eine Alkylkette umfassen. In der Tat sind solche Arylsulfonsäuren besonders wirksam bei der Entfernung von Kalkbelag, was nicht der Fall ist für ihre Homologa mit längeren Alkylketten. Auch sind solche Arylsulfonsäuren besonders sicher für die damit behandelte Oberfläche. Besonders geeignete Arylsulfonsäuren zur hierin beschriebenen Verwendung sind Benzosulfonsäure (pKa = 0,7), Toluolsulfonsäure und Cumolsulfonsäure. Unter diesen drei gilt – bei gleichen Gew.-% – je kürzer die Alkylkette, bis hin zu überhaupt keiner Alkylkette, umso besser ist die Kalkbelagentfernungsleistung.

[0033] Bevorzugte zweite Säuren, die hierin Verwendung finden, sind Maleinsäure, Schwefelsäure, Arylsul-

fonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Citronensäure oder Mischungen davon, und stärker bevorzugt ist Maleinsäure.

[0034] Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen 0,01 bis 45 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung der zweiten Säure oder einer Mischung davon, vorzugsweise 0,1% bis 25%, stärker bevorzugt 1% bis 20%, und am meisten bevorzugt 4% bis 18%.

[0035] Die flüssigen sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung umfassen als drittes wesentliches Merkmal ein säurestabiles Polymer, gewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polycarboxylatpolymer, einem sulfonierten Polystyrolpolymer, einem Vinylpyrrolidonhomopolymer oder -copolymer, einem Polyallcoxyenglykol und Mischungen davon.

[0036] Mit "säurestabil" ist hierin gemeint, dass die Polymere gemäß der vorliegenden Erfindung zulassen, dass die chemischen Parameter der sauren Zusammensetzung, z. B. der pH-Wert der Zusammensetzung und/oder die Säurereserve sich nicht verändern, wenn die Zusammensetzung in einem Schnell-Alterungstest (RAT) bei 50°C 6 Tage lang gelagert wird.

[0037] Geeignete Polycarboxylatpolymere zur hierin beschriebenen Verwendung sind Polymere, welche monomere Einheiten, gewählt aus der Gruppe bestehend aus ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Polycarbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Mischungen davon umfassen. Die Copolymerisation der oben stehenden monomeren Einheiten unter diesen oder mit anderen Comonomeren, wie Maleinsäureanhydrid, Ethylen oder Propylen, sind ebenfalls geeignet. Bei einer Verwendung fungiert Maleinsäureanhydrid als Quelle von zusätzlichen Carbonsäuregruppen, während Ethylen und Propylen als Verdünnungsmittel fungieren.

[0038] Das Molekulargewicht pro Carboxylatgruppe von Monomeren, die eine Carboxylatgruppe enthalten, variiert typischerweise von 20 bis 200, vorzugsweise von 40 bis 150, stärker bevorzugt von 50 bis 125. Bevorzugte Polymere zur hierin beschriebenen Verwendung besitzen ein Gesamtmolekulargewicht von 2000 bis 4500000, vorzugsweise von 10000 bis 4000000. Die am meisten bevorzugten Polymere zur hierin beschriebenen Verwendung enthalten 0,5 bis 4 Gew.-% eines Vernetzungsmittels, wobei das Vernetzungsmittel dazu tendiert, lineare Stränge der Polymere untereinander zu verbinden, unter Bildung der sich ergebenden vernetzten Produkte. Geeignete Vernetzungsmittel schließen die Polyalkenylpolyether ein.

[0039] Bevorzugte Polycarboxylatpolymere zur hierin beschriebenen Verwendung sind die Polyacrylatpolymere. Typischerweise können Copolymere auf Acryl-/Maleinsäurebasis als bevorzugtes Polyacrylatpolymer verwendet werden. Solche Materialien schließen die wasserlöslichen Salze von Copolymeren von Acrylsäure und Maleinsäure ein. Das durchschnittliche Molekulargewicht solcher Copolymere in der Säuerform reicht vorzugsweise von 2000 bis 1000000, stärker bevorzugt von 5000 bis 100000, am meisten bevorzugt von 10000 bis 80000. Das Verhältnis von Acrylat- zu Maleat-Segmenten in solchen Copolymeren liegt allgemein im Bereich von 30 : 1 bis 1 : 1, stärker bevorzugt 10 : 1 bis 2 : 1. Wasserlösliche Salze solcher Acryl-/Maleinsäurecopolymere können zum Beispiel die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze einschließen. Lösliche Acrylat/Maleat-Copolymere dieses Typs sind bekannte Materialien, die in der europäischen Patentanmeldung Nr. 66915, veröffentlicht am 15. Dezember 1982, beschrieben sind. Besonders bevorzugt ist ein Copolymer von Malein-/Acrylsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 70000. Solche Copolymere sind kommerziell von BASF unter dem Handelsnamen Sokalan CP5® verfügbar.

[0040] Andere bevorzugte Polyacrylatpolymere sind das Copolymer von Acrylsäure und Alkyl-(C₅-C₁₀-)acrylat, kommerziell unter dem Handelsnamen Carbopol® 1623, Carbopol® 695 von BF Goodrich. Kommerziell verfügbare Polymere vom Polyacrylat-Typ schließen weiter jene ein, die unter den Handelsnamen Carbopol®, Acrysol® ICS-1, Polygel® und Sokalan® vertrieben werden.

[0041] Zwei unterschiedliche Typen von sulfonierten Polystyrolpolymeren sind hierin von Nutzen. Der erste Typ ist ein sulfoniertes Homopolymer von Styrol. Der zweite Typ ist ein sulfoniertes Mischpolymerisat von Styrol mit einem ethylenisch ungesättigten Comonomer. Die hierin beschriebenen nützlichen Verbindungen schließen die teilweise oder vollständig neutralisierten Salze entweder der sulfonierten Polystyrol- oder der sulfonierten Styrol-Mischpolymerisate ein, d. h. die löslichen Salze dieser Polymere, bei welchen die Sulfonsäuregruppen teilweise oder vollständig neutralisiert sind.

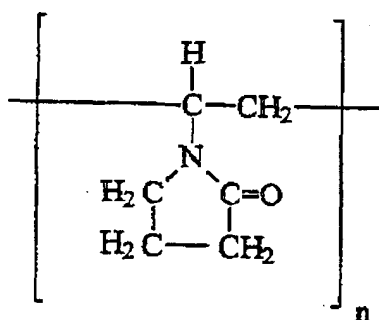
[0042] Geeignete ethylenisch ungesättigte Comonomereinheiten, die mit Styrol copolymerisiert werden können zur Erzeugung der Mischpolymerisat bzw. Interpolymer, die für die Sulfatierung geeignet sind, schließen Acryl- und Methacrylsäureester von aliphatischen Alkoholen, wie Methyl-, Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylalkohole, Acrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Dibutylmaleat und Vinylidenchlorid ein.

[0043] Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere zur hierin beschriebenen Verwendung schließen Ethylen, Propylen, Styrol, Vinylnaphthalin, Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid ein.

[0044] Sulfonierte Styrolhomopolymere, die für die hierin beschriebene Verwendung geeignet sind, sind kommerziell unter dem Handelsnamen Versaflex® von National Starch verfügbar. Die am meisten geeigneten Polymere und Copolymere zur hierin beschriebenen Verwendung sind wasserlöslich, und das Molekulargewicht für diese Polymere beträgt vorzugsweise zwischen 5000 und 10 000 000, und am meisten bevorzugt zwischen 50000 und 1000000.

[0045] Geeignete Vinylpyrrolidonhomopolymere für die hierin beschriebene Verwendung sind Homopolymere

von N-Vinylpyrrolidon mit dem folgenden wiederkehrenden Monomer:



worin n (Polymerisationsgrad) eine ganze Zahl von 10 bis 1000000, vorzugsweise von 20 bis 100000, und stärker bevorzugt von 20 bis 10000 ist.

[0046] Folglich besitzen geeignete Vinylpyrrolidonhomopolymere ("PVP") zur hierin beschriebenen Verwendung ein durchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 100000000, vorzugsweise von 2000 bis 10000000, stärker bevorzugt von 5000 bis 1000000, und am meisten bevorzugt von 50000 bis 500000.

[0047] Geeignete Vinylpyrrolidonhomopolymere sind kommerziell von ISP Corporation, New York, NY und Montreal, Kanada, unter den Produktnamen PVP K-15® (Viskositätsmolekulargewicht von 10000), PVP K-30® (durchschnittliches Molekulargewicht 40 000), PVP K-60® (durchschnittliches Molekulargewicht 160000) und PVP K-90® (durchschnittliches Molekulargewicht 360000) verfügbar. Andere geeignete Vinylpyrrolidonhomopolymere, die kommerziell von BASF Cooperation verfügbar sind, schließen Sokalan HP 165® und Sokalan HP 12® ein; Vinylpyrrolidonhomopolymere, die Fachleuten auf dem Gebiet der Reinigungsmittel bekannt sind (siehe zum Beispiel EP-A-262 897 und EP-A-256 696).

[0048] Geeignete Copolymere von Vinylpyrrolidon zur hierin beschriebenen Verwendung schließen Copolymere von N-Vinylpyrrolidon und alkylenisch ungesättigte Monomere oder Mischungen davon ein.

[0049] Die alkylenisch ungesättigten Monomere der hierin beschriebenen Copolymere schließen ungesättigte Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure, Chlormaleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Phenylmaleinsäure, Aconitsäure, Acrylsäure, N-Vinylimidazol und Vinylacetat ein. Es können jedwede der Anhydride der ungesättigten Säuren verwendet werden, zum Beispiel Acrylat, Methacrylat. Aromatische Monomere wie Styrol, sulfoniertes Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, t-Butylstyrol und ähnliche allgemein bekannte Monomere können verwendet werden.

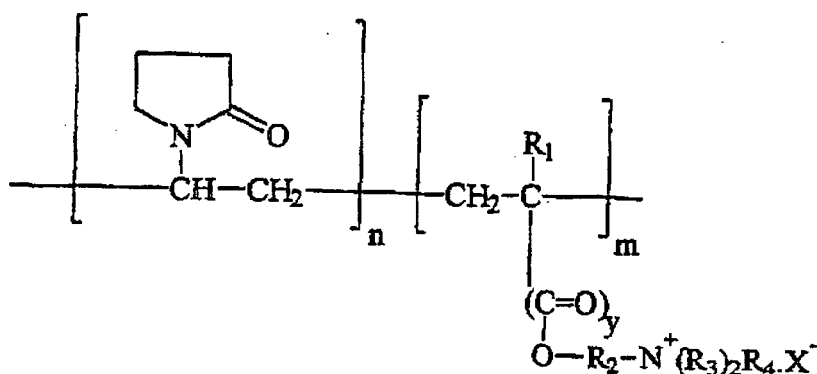
[0050] Das Molekulargewicht des Copolymers von Vinylpyrrolidon ist nicht besonders kritisch, solange das Copolymer wasserlöslich ist, besitzt es eine gewisse Oberflächenaktivität und wird an die harte Oberfläche von der flüssigen Zusammensetzung oder Lösung adsorbiert (d. h. unter Verdünnungs-Gebrauchsbedingungen), die diese in einer Weise umfassen, um die Hydrophilie der Oberfläche zu erhöhen. Jedoch besitzen die bevorzugten Copolymere von N-Vinylpyrrolidon und alkylenisch ungesättigten Monomeren oder Mischungen davon ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 1000000, vorzugsweise zwischen 10000 und 500000 und stärker bevorzugt zwischen 10 000 und 200 000.

[0051] Zum Beispiel besitzen besonders geeignete N-Vinylimidazol-N-vinylpyrrolidonpolymere zur hierin beschriebenen Verwendung ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 5000–1000000, vorzugsweise von 5000 bis 500000, und stärker bevorzugt von 10000 bis 200000. Der durchschnittliche Molekulargewichtsbereich wurde durch Lichtstreuung ermittelt, wie bei Barth H. G. und Mays J. W. Chemical Analysis, Bd. 113, "Modern Methods of Polymer Characterization", beschrieben.

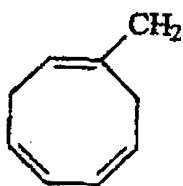
[0052] Solche Copolymere von N-Vinylpyrrolidon und alkylenisch ungesättigten Monomeren wie PVP/Vinylacetat-Copolymeren sind kommerziell unter dem Handelsnamen der Luviskol®-Serie von BASF verfügbar.

[0053] Die Copolymere von Vinylpyrrolidon zur Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung schließen auch quaternisierte oder unquaternisierte Vinylpyrrolidon/Dialcylaminnoalkylacrylat oder -methacrylatcopolymere ein.

[0054] Solche Vinylpyrrolidon/Dialkylaminoalkylacrylat- oder -methacrylatcopolymere (quaternisiert oder unquaternisiert), die für die Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeignet sind, entsprechen der folgenden Formel:



worin n zwischen 20 und 99 beträgt und vorzugsweise zwischen 40 und 90 Mol-% beträgt und m zwischen 1 und 80 und vorzugsweise zwischen 5 und 40 Mol-% beträgt; R_1 für H oder CH_3 steht; y 0 oder 1 bezeichnet; R_2 $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ oder C_xH_{2x} ist, worin x = 2 bis 18 ist; R_3 für eine Niederalkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, steht; oder

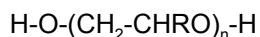


R_4 eine Niederalkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bezeichnet, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; X^- gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cl, Br, I, $1/2\text{SO}_4$, HSO_4 und CH_3SO_3 . Die Polymere können durch das in den französischen Patenten Nr. 2 077 143 und 2 393 573 beschriebene Verfahren hergestellt werden.

[0055] Die bevorzugten quaternisierten oder unquaternisierten Vinylpyrrolidon/Dialkylaminoalkylacrylat- oder -methacrylatcopolymere zur hierin beschriebenen Verwendung besitzen ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 1000000, vorzugsweise zwischen 10000 und 500000, und stärker bevorzugt zwischen 10000 und 100000.

[0056] Solche Vinylpyrrolidon/Dialkylaminoalkylacrylat- oder -methacrylatcopolymere sind kommerziell verfügbar unter dem Namen Copolymer 845®, Gafquat 734® oder Gafquat 755® von ISP Corporation, New York, NY und Montreal, Kanada, oder von BASF unter dem Handelsnamen Luviquat®.

[0057] Geeignete Polyalkoxylenglykole zur hierin beschriebenen Verwendung besitzen die folgende Formel:



worin R Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise R Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, Alkenylgruppe oder Arylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt 1 bis 16, noch stärker bevorzugt 1 bis 8, und am meisten bevorzugt Methyl oder Wasserstoff ist. Vorzugsweise ist n eine ganze Zahl von 5 bis 1000, stärker bevorzugt 10 bis 100, noch stärker bevorzugt 25 bis 60, und am meisten bevorzugt 30 bis 50.

[0058] Die bevorzugten Polyalkoxylenglykole, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, besitzen ein Molekulargewicht von mindestens 200, stärker bevorzugt von 400 bis 5000 und am meisten bevorzugt von 800 bis 3000.

[0059] Bevorzugte Polyalkoxylenglykole sind Polyethylenglykole wie Polyethylenglykol (MG: 2000).

[0060] Bevorzugte säurestabile Polymere zur hierin beschriebenen Verwendung sind die sulfonierten Polystyrolpolymere und/oder die Vinylpyrrolidonomopolymere.

[0061] Es wurde nun überraschenderweise herausgefunden, dass die hierin beschriebenen säurestabilen Polymere bei Zusetzung in eine flüssige, saure Zusammensetzung, welche Sulfaminsäure und eine weitere Säure umfassen, eine verbesserte Hautmildheit und einen verbesserten Glanz vorsehen, während sie nicht gleichzeitig die Kalkbelagentfernungsleistung der Zusammensetzung beeinträchtigen.

[0062] Vorteilhafter Weise werden diese Vorteile bei geringen Anteilen von säurestabilen Polymeren erhalten, und somit ist es noch ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung, die gewünschten Vorteile bei niedrigen Kosten bereitzustellen. Typischerweise umfassen die flüssigen, sauren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung 0,001 bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung eines säurestabilen Polymers oder einer Mischung davon, vorzugsweise 0,002% bis 2%, stärker bevorzugt 0,01% bis 2% und am meisten bevorzugt 0,01% bis 1%.

[0063] Ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, stellte man fest, dass harte Oberflächen häufig eine geringe Affinität mit Wasser besitzen. Dies bedeutet, dass, wenn Wasser mit harten Oberflächen in Kontakt

kommt, seine Verteilung, die durch die Grenzflächenenergie (d. h. die Fest/Flüssig-Oberflächenspannung) reguliert wird, sehr begrenzt ist. Tatsächlich wurde festgestellt, dass die stabilste Konfiguration für das Wasser diejenige ist, die sich in sphärischen Tröpfchen anordnet, und nicht einen gleichmäßig über die Oberfläche verteilten dünnen Film bildet. Danach, wenn Wassertröpfchen verdunsten, wird ihr Gehalt an Salz schrittweise höher und höher, so dass Carbonatsalze schließlich ausfallen, was zu Wasserflecken oder gar Kalkbelagablagerungen führt. Die Endresultat ist eine Verringerung des Oberflächenglanzes. Es wurde nun festgestellt, dass, wenn die säurestabilen Polymere wie hierin beschrieben in flüssige saure Zusammensetzungen zugesetzt werden, eine hydrophile Schicht auf der damit behandelten harten Oberfläche zurückbleibt, die hydrophile Schicht das Wasser mit der zum ersten Mal so behandelten Oberfläche in Kontakt kommen lässt (z. B. Wasser, das zum Abspülen der so behandelten Oberflächen verwendet wird), gleichmäßig verteilt über die Oberfläche ("Abperlungseffekt") anstatt der Bildung von Tröpfchen. Auf diese Weise kann die Bildung von Wasserflecken und/oder Kalkbelagablagerungen nach dem Trocknen reduziert oder gar ausgeschlossen werden.

[0064] Darüber hinaus wurde überraschenderweise herausgefunden, dass die säurestabilen Polymere der vorliegenden Erfindung nicht nur die Fähigkeit haben, auf einer mit den sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung behandelten Oberfläche anzuhafte, welche selbige umfassen, sondern immer noch an der Oberfläche selbst nach mehreren Spülzyklen haften zu bleiben (z. B. wenn Wasser auf diese Oberfläche später zum Beispiel in einem Ausguss während der täglichen Haushaltstätigkeit gelangt), wodurch ein lang anhaltender Schutz gegen die Bildung von Wasserflecken und/oder die Anlagerung von Kalkbelagablagerungen, und somit lang anhaltende glänzende Oberflächen vorgesehen werden.

[0065] Somit umfasst die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform die Verwendung einer flüssigen, sauren Zusammensetzung, wie hierin beschrieben, die für die Entfernung von kalkbelaghaltigen Flecken von einer harten Oberfläche geeignet sind, um die Bildung von Kalkbelagablagerungen auf der harten Oberfläche zu reduzieren, wenn sie mit Wasser in Kontakt kommt, nachdem die harte Oberfläche das erste Mal mit der Zusammensetzung behandelt wurde. In noch einer weiteren Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung weiter die Verwendung einer solchen sauren Zusammensetzung für die Entfernung von kalkbelaghaltigen Flecken von einer harten Oberfläche, wodurch der Oberfläche ein lang anhaltender Glanz verliehen wird, nachdem sie das erste Mal mit der Zusammensetzung behandelt wurde.

[0066] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, nimmt man an, dass die säurestabilen Polymere auch die Fähigkeit zur Bildung eines Films auf der Oberfläche der Haut des Anwenders besitzen, wodurch ein weiterer Beitrag zu den Hautmildheitscharakteristika geleistet wird, die infolge des Vorliegens von Sulfaminsäure auf einer anderen Säure vorgesehen werden, die ansonsten als stärker reizend für die Haut wahrgenommen wird, z. B. Maleinsäure.

[0067] Ein weiterer Vorteil in Bezug auf die Verwendung von säurestabilen Polymeren der vorliegenden Erfindung ist, dass, da sie auf harten Oberflächen anhaften und diese so hydrophiler machen, die Oberflächen selbst glatter werden (dies kann durch Betasten der Oberflächen wahrgenommen werden) und dies zur Vermittlung der Wahrnehmung einer perfekten Kalkbelagsentfernung beiträgt.

Optionale Bestandteile

[0068] Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können weiter eine Vielzahl an anderen Bestandteilen, einschließlich Tensiden, Farbmitteln, Bakteriziden, Verdickungsmitteln, Farbstoffen, Komplexbildnern, -Pigmenten, Lösungsmitteln, Stabilisatoren, Parfums und Korrosionsinhibitoren umfassen.

Tenside

[0069] Ein stark bevorzugter optionaler Bestandteil, welcher für die Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeignet ist, ist ein Tensid oder eine Mischung davon. Tenside sind hierin erwünscht, da sie zu den Reinigungsvorteilen der Kalkbelagentfernungszusammensetzungen der vorliegenden Erfindung beitragen. Tatsächlich ermöglicht das Vorliegen eines Tensids die Verstärkung der Schmierseifenschäumreinigung der hierin beschriebenen Zusammensetzungen. Allgemeiner gesagt, das Vorhandensein eines Tensids in den flüssigen, sauren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Verminderung der Oberflächenspannung und die Verbesserung der Benetzbarkeit der mit den flüssigen, sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung behandelten Oberflächen. Das Vorhandensein eines Tensids oder einer Mischung davon in den flüssigen, sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung trägt zur Solubilisierung des Schmutzes bei.

[0070] Folglich können die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ein Tensid oder eine Mischung davon umfassen. Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können bis zu 40 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Tensids oder einer Mischung davon, stärker bevorzugt 0,05 % bis 15%, noch stärker bevorzugt 0,1% bis 10%, und am meisten bevorzugt 0,1% bis 5% umfassen. Alle Typen von Tensiden können in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, darin eingeschlossen nichtionische, anio-

nische, kationische, zwitterionische oder amphotere Tenside. Es ist auch möglich, Mischungen solcher Tenside zu verwenden, ohne vom Wesen der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

[0071] Stark bevorzugte Tenside zur hierin beschriebenen Verwendung sind zwitterionische Tenside. De facto besitzen sie die Fähigkeit bei Zusetzung zu den sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, die Kalkbelagentfernungsleistung des sauren Systems beizubehalten (d. h. eine ähnliche Kalkbelagentfernungsleistung im Vergleich mit denselben sauren Zusammensetzungen, jedoch ohne jegliches Tensid), unter gleichzeitiger Vorsehung einer ausgezeichneten Schmierseifenschäum-Reinigungsfähigkeit bei den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

[0072] Geeignete zwitterionische Tenside zur hierin beschriebenen Verwendung enthalten sowohl basische als auch saure Gruppen, welche ein inneres Salz bilden, das sowohl kationische als auch anionische hydrophile Gruppen auf dem gleichen Molekül bei einem relativ breiten pH-Bereich ergibt. Die typische kationische Gruppe ist eine quaternäre Ammoniumgruppe, obwohl andere positiv geladene Gruppen wie Phosphonium-, Imidazolium- und Sulfoniumgruppen verwendet werden können. Die typischen anionischen hydrophilen Gruppen sind Carboxylate und Sulfonate, obgleich andere Gruppen wie Sulfate und Phosphonate verwendet werden können.

[0073] Eine generische Formel für bevorzugte zwitterionische Tenside zur hierin beschriebenen Verwendung (d. h. Betain und/oder Sulfobetain) ist



worin R_1 eine hydrophobe Gruppe ist; R_2 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxyalkyl oder eine andere substituierte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist; R_3 C_1 - C_6 -Alkyl, Hydroxyalkyl oder eine andere substituierte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist, die auch mit R_2 verknüpft sein kann unter Bildung von Ringstrukturen mit dem N, oder eine C_1 - C_6 -Carbonsäuregruppe oder eine C_1 - C_6 -Sulfonatgruppe ist; R_4 eine Einheit ist, welche das kationische Stickstoffatom mit der hydrophilen Gruppe verknüpft und typischerweise eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Polyalkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist; und X die hydrophile Gruppe ist, welche eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe, vorzugsweise eine Sulfonatgruppe ist.

[0074] Bevorzugte hydrophobe Gruppen R_1 sind aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffketten, die Bindungsgruppen, wie Amidogruppen, Estergruppen, enthalten können. Stärker bevorzugt ist R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 18, und stärker bevorzugt 10 bis 16. Diese einfachen Alkylgruppen sind aus Kosten- und Stabilitätsgründen bevorzugt. Jedoch kann die hydrophobe Gruppe R_1 auch ein Amidorest der Formel $R_a-C(O)-NR_b-(C(R_c)_2)_m$ sein, worin R_a eine aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise bis zu 18, stärker bevorzugt bis zu 16, ist, R_b entweder ein Wasserstoff, ein kurzkettiges Alkyl oder substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise eine Gruppe gewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy-substituiertem Ethyl oder Propyl und Mischungen davon, stärker bevorzugt Methyl oder Wasserstoff ist, R_c gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff und Hydroxygruppen, und m 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 3, stärker bevorzugt 3 ist, mit nicht mehr als einer Hydroxygruppe in jeglicher $(C(R_c)_2)$ -Einheit.

[0075] Bevorzugtes R_2 ist Wasserstoff oder ein Alkyl oder substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Gruppe, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxysubstituiertem Ethyl oder Propyl und Mischungen davon, stärker bevorzugt Methyl. Bevorzugtes R_3 ist eine C_1 - C_4 -Carbonsäuregruppe, eine C_1 - C_4 -Sulfonatgruppe oder ein Alkyl oder substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Gruppe gewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy-substituiertem Ethyl oder Propyl und Mischungen davon, stärker bevorzugt Methyl. Bevorzugtes R_4 ist $(CH_2)_n$, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, stärker bevorzugt 1 bis 3 ist.

[0076] Einige gängige Beispiele von Betain/Sulfobetain sind in den US-Patenten Nr. 2 082 275, 2 702 279 und 2 255 082 beschrieben.

[0077] Beispiele für besonders geeignete Alkyldimethylbetaine schließen Kokosnusssdimethylbetain, Lauryldimethylbetain, Decyldimethylbetain, 2-(N-Decyl-N,N-dimethylammonium)acetat, 2-(N-Coco-N,N-dimethylammonium)acetat, Myristyldimethylbetain, Palmyldimethylbetain, Cetyldimethylbetain, Stearyldimethylbetain ein. Zum Beispiel ist Kokosnusssdimethylbetain kommerziell von Seppic unter dem Handelsnamen Amonyl 265® verfügbar. Laurylbetain ist kommerziell von Albright & Wilson unter dem Handelsnamen Empigen BB/L® verfügbar.

[0078] Ein weiteres Beispiel von Betain ist Laurylimminodipropionat, das kommerziell von Rhone-Poulenc unter dem Handelsnamen Mirataine H2C-HA® verfügbar ist.

[0079] Besonders bevorzugte zwitterionische Tenside, die in den sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind die Sulfobetaintenside, da sie optimale Kalkbelag-Entfernungsvorteile und Seifenschäum-Reinigungsvorteile bieten.

[0080] Beispiele für besonders geeignete Sulfobetaintenside schließen Talg-bis(hydroxyethyl)sulfobetain, Cocoamidopropylhydroxysulfobetaine, die kommerziell von Rhone Poulenc und Witco unter dem Handelsnamen Mirataine CBS® bzw. Rewoteric AM CAS 15® verfügbar sind.

[0081] Weitere Beispiele von Amidobetainen/Amidosulfobetain schließen Cocoamidoethylbetain, Cocoamidopropylbetain oder C₁₀-C₁₄-Fettacylamidopropylen(hydropropylen)sulfobetain ein. Zum Beispiel ist C₁₀-C₁₄-Fettacylamidopropylen(hydropropylen)sulfobetain kommerziell von Sherex Company unter dem Handelsnamen "Varion CAS® Sulfobetain" verfügbar.

[0082] Geeignete Aminoxide, die hierin verwendet werden, entsprechen der folgenden Formel R₁R₂R₃NO, worin jedes von R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander eine gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, und vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist. Besonders bevorzugte Aminoxide, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind Aminoxide der folgenden Formel R₁R₂R₃NO, worin R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, stärker bevorzugt 6 bis 16, am meisten bevorzugt 8 bis 14, ist und worin R₂ und R₃ unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und stärker bevorzugt Methylgruppen oder Mischungen davon sind.

[0083] Geeignete Aminoxide für die hierin beschriebene Verwendung sind zum Beispiel Kokosnusssdimethylaminoxide, C₁₂-C₁₆-Dimethylaminoxide. Die Aminoxide können kommerziell von Hoechst, Stephan, AKZO (unter dem Handelsnamen Aromox®) oder FINA (unter dem Handelsnamen Radiamox®) verfügbar sein.

[0084] Geeignete Amine, die hierin gemäß der folgenden Formel RR'R"N verwendet werden, worin R eine gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, und vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und worin R' und R" unabhängig voneinander gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff sind. Besonders bevorzugte Amine, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind Amine mit der folgenden Formel RR'R"N, worin R eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, weiter bevorzugt 6 bis 16, am meisten bevorzugt 8 bis 14 ist und worin R' und R" unabhängig voneinander substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und weiter bevorzugt Methylgruppen oder Mischungen davon sind.

[0085] Geeignete Amine für die hierin beschriebene Verwendung sind zum Beispiel C₁₂-Dimethylamin, Kokosnusssdimethylamin, C₁₂-C₁₆-Dimethylamin. Die Amine können kommerziell von Hoechst unter dem Handelsnamen Genamin®, AKZO unter dem Handelsnamen Aromox® oder Fina unter dem Handelsnamen Radiamin® erhältlich sein.

[0086] Geeignete quaternäre Ammoniumtenside, die hierin gemäß der Formel R₁R₂R₃R₄N⁺X⁻ verwendet werden, worin X ein Gegenanion, wie Halogen, Methylsulfat, Methylsulfonat oder Hydroxid, ist, R₁ eine gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 20, stärker bevorzugt 8 bis 20 ist und R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff oder gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte, lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 3 und weiter bevorzugt Methyl sind. Bei den hierin stark bevorzugten quaternären Ammoniumtensiden ist R₁ eine C₁₀-C₁₈-Kohlenwasserstoffkette, am meisten bevorzugt C₁₂, C₁₄ oder C₁₆, und R₂, R₃ und R₄ sind alle drei Methyl, und X ist Halogen, vorzugsweise Bromid oder Chlorid, am meisten bevorzugt Bromid.

[0087] Beispiele für quaternäre Ammoniumtenside sind Myristyltrimethylammoniummethylsulfat, Cetyltrimethylammoniummethylsulfat, Lauryltrimethylammoniumbromid, Stearyltrimethylammoniumbromid (STAB), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Myristyltrimethylammoniumbromid (MTAB). Stark bevorzugt sind hierin Lauryltrimethylammoniumsalze. Solche quaternären Trimethylammoniumtenside können kommerziell von Hoechst oder von Albright & Wilson unter dem Handelsnamen Empigen CM® erhältlich sein.

[0088] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das in den sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendete Tensid ein Tensidsystem, welches ein zwitterionisches Tensid mit einem zweiten Tensid, z. B. ein Aminoxid und/oder Amin und/oder ein quaternäres Ammoniumtensid wie hierin beschrieben in einem Gewichtsverhältnis des zwitterionischen Tensids zu dem zweiten Tensid von mindestens 1 : 1, vorzugsweise mindestens 2 : 1, umfasst. Dieses Tensidsystem verleiht den sauren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sowohl eine optimale Kalkbelagentfernungsleistung (d. h. vergleichbar mit der Kalkbelagentfernungsleistung derselben Zusammensetzungen ohne irgendein Tensid) sowie eine optimale Schmierseifenschäum-Reinigungsleistung.

[0089] Geeignete nichtionische Tenside, die hierin Verwendung finden, sind alkoxylierte nichtionische Alkoholtenside, die leicht durch Kondensationsverfahren hergestellt werden können, die im Fachbereich allgemein bekannt sind. Allerdings ist eine große Vielzahl solcher alkoxylierter Alkohole, insbesondere ethoxylierte

und/oder propoxylierte Alkohole, ebenfalls in geeigneter Weise kommerziell verfügbar. Tensidkataloge sind verfügbar, die eine Reihe von Tensiden, einschließlich nichtionischen Substanzen, auflisten.

[0090] Folglich sind bevorzugte alkoxylierte Alkohole zur hierin beschriebenen Verwendung nichtionische Tenside gemäß der Formel $RO(E)pH$, worin R eine Kohlenwasserstoffkette von 2 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, E Ethylenoxid ist und P Propylenoxid ist, und e und p, die für den durchschnittlichen Grad der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung stehen, sind 0 bis 24. Die hydrophobe Einheit der nichtionischen Verbindung kann ein primärer oder sekundärer, geradkettiger oder verzweigt-kettiger Alkohol mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen sein. Bevorzugte nichtionische Tenside für die Verwendung in den Zusammensetzungen gemäß der Erfindung sind die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit Alkoholen mit einer geraden Alkylkette mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei der Grad der Ethoxylierung 1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 beträgt. Solche geeigneten nichtionischen Tenside sind kommerziell von Shell, zum Beispiel unter dem Handelsnamen Dobanol® oder von Shell unter dem Handelsnamen Lutensol® erhältlich. Diese nichtionischen Substanzen sind bevorzugt, weil sie, wie sich herausstellte, die Formulierung eines stabilen Produkts ohne das Erfordernis der Zusetzung von Stabilisatoren oder Hydrotropen zulassen.

[0091] Geeignete Alkylsulfonate für die hierin beschriebene Verwendung schließen wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RSO_3M ein, worin R eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_6 - C_{20} -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_{12} - C_{18} -Alkylgruppe und stärker bevorzugt eine C_{14} - C_{16} -Alkylgruppe ist und M H oder ein Kation ist, z. B. ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium (z. B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon).

[0092] Geeignete Alkylarylsulfonate zur hierin beschriebenen Verwendung schließen wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RSO_3M ein, worin R ein Aryl, vorzugsweise ein Benzyl, substituiert durch eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_6 - C_{20} -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_{12} - C_{18} -Alkylgruppe und stärker bevorzugt eine C_{14} - C_{16} -Alkylgruppe, und M H oder ein Kation ist, z. B. ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium (z. B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon).

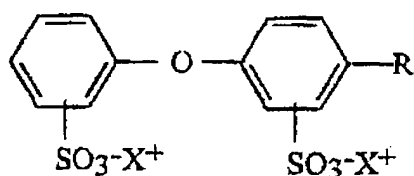
[0093] Mit "sekundäres C_6 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Alkylarylsulfonate" ist hierin gemeint, dass in der wie oben stehend definierten Formel die SO_3M - oder Aryl- SO_3M -Gruppe mit einem Kohlenstoffatom der Alkylkette, die zwischen zwei anderen Kohlenstoffen der Alkylkette (sekundäres Kohlenstoffatom) angeordnet ist, verbunden ist.

[0094] Ein Beispiel für ein C_{14} - C_{16} -Alkylsulfonat ist Hostapur® SAS, verfügbar von Hoechst. Ein Beispiel für kommerziell verfügbares Alkylarylsulfonat ist Laurylarylsulfonat von Su.Ma. Besonders bevorzugte Alkylarylsulfonate sind Alkylbenzolsulfonate, die kommerziell unter dem Handelsnamen Nansa®, von Albright & Wilson, verfügbar sind.

[0095] Geeignete Alkylsulfattenside zur hierin beschriebenen Verwendung entsprechen der Formel R_1SO_4M , worin R_1 für eine Kohlenwasserstoffgruppe steht, gewählt aus der Gruppe bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen und Alkylphenylresten, die 6 bis 15 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe enthalten. M ist H oder ein Kation, z. B. ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium-, Calcium-, Magnesiumkation) oder Ammonium- oder substituiertes Ammonium- (z. B. Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkationen und quaternäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon).

[0096] Geeignete Alkyl-alkoxylierte Sulfattenside zur hierin beschriebenen Verwendung entsprechen der Formel $RO(A)_mSO_3M$, worin R eine unsubstituierte C_6 - C_{20} -Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit einer C_6 - C_{20} -Alkylkomponente, vorzugsweise ein C_{12} - C_{20} -Alkyl oder Hydroxyalkyl, stärker bevorzugt C_{12} - C_{18} -Alkyl oder Hydroxyalkyl ist, A eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit ist, m größer als null ist, typischerweise zwischen 0,5 und 6, stärker bevorzugt zwischen 0,5 und 3 ist und M H oder ein Kation ist, welches zum Beispiel ein Metallkation sein kann (z. B. Natrium-, Kalium-, Lithium-, Calcium-, Magnesiumkation), Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation. Alkyl-ethoxylierte Sulfate sowie Alkyl-propoxylierte Sulfate werden hierin in Betracht gezogen. Spezifische Beispiele von substituierten Ammoniumkationen schließen Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen ein, wie Tetramethylammonium, Dimethylpiperidinium und Kationen, abgeleitet von Alkanolaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und Mischungen davon ein. Beispielhafte Tenside sind C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat-(1.0)-sulfat, C_{12} - $C_{18}E(1.0)M$, C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat-(2.25)-sulfat, C_{12} - $C_{18}E(2.25)M$, C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat-(3.0)-sulfat- C_{12} - $C_{18}E(3.0)M$ und C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat-(4.0)-sulfat- C_{12} - $C_{18}E(4.0)M$, worin M geeigneter Weise aus Natrium und Kalium gewählt ist.

[0097] Geeignete Alkyl-alkoxylierte lineare oder verzweigte C_6 - C_{20} -Diphenyloxidsulfonattenside zur hierin beschriebenen Verwendung entsprechen der folgenden Formel:



worin R eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_6 - C_{20} -Alkylgruppe, vorzugsweise eine C_{12} - C_{18} -Alkylgruppe und weiter bevorzugt eine C_{14} - C_{16} -Alkylgruppe ist und X^+ H oder ein Kation ist, z. B. ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium). Besonders geeignete Alkyl-alkoxylierte, lineare oder verzweigte C_6 - C_{20} -Diphenyloxiddisulfonattenside, die hierin verwendet werden, sind das verzweigte C_{12} -Diphenyloxiddisulfonsäure und das lineare C_{16} -Diphenyloxiddisulfonatnatriumsalz, die von DOW unter dem Handelsnamen Dowfax 2A1® bzw. Dowfax 8390® kommerziell verfügbar sind.

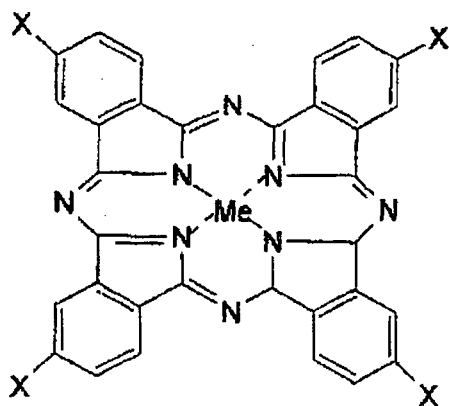
[0098] Andere hierin nützliche anionische Tenside schließen Salze (einschließlich zum Beispiel Natrium-, Kalium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze, wie Mono-, Di- und Triethanolaminsalze) von Seife, C_8 - C_{24} -Olefin sulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, die durch Sulfonierung des pyrolysierten Produkts von Erdalkalimethallcitrat hergestellt werden, wie z. B. in der britischen Patentschrift Nr. 1 082 179 beschrieben, C_8 - C_{24} -Alkylpolyglykolethersulfate (die bis zu 10 Mol Ethylenoxid enthalten); Alkylestersulfonate, wie C_{14-16} -Methylestersulfonate; Acylglycerolsulfonate, Fettolethylglycerolsulfate, Alkylphenoethylenoxidethersulfate, Alkylphosphate, Isethionate, wie die Acylisethionate, N-Acyltaurate, Alkylsuccinamate und Sulfosuccinate, Monoester von Sulfosuccinat (insbesondere gesättigte und ungesättigte C_{12} - C_{18} -Monoester), Diester von Sulfosuccinat (insbesondere gesättigte und ungesättigte C_6 - C_{14} -Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden, wie die Sulfate von Alkylpolyglucosid (die nichtionischen nicht sulfatierten Verbindungen, die unten stehend beschrieben sind), Alkylpolyethoxycarboxylate, wie jene der Formel $RO(CH_2CH_2O)_kCH_2COO-M^+$, worin R ein C_8 - C_{22} -Alkyl ist, k eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und M ein lösliches, salzbildendes Kation ist. Harzsäuren und hydrierte Harzsäuren sind ebenfalls geeignet, wie Rosin, hydriertes Rosin, und Harzsäuren und hydrierte Harzsäuren, die in Tallöl vorhanden sind oder davon abgeleitet sind. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Oberflächenaktive Mittel und Detergentien) (Bd. I und II von Schwartz, Perry und Berch) angegeben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind ebenfalls allgemein in dem US-Patent 3 929 678, erteilt am 30. Dezember 1975 an Laughlin et al., Spalte 23, Zeile 58, bis Spalte 29, Zeile 23, offenbart.

[0099] Bevorzugte anionische Tenside hierin schließen die primären und sekundären C_6 - C_{20} -Alkylsulfonate und die primären und sekundären C_6 - C_{20} -Alkylarylsulfonate oder eine Mischung davon ein.

Farbstoffe

[0100] Die flüssigen Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können gefärbt werden. Folglich können diese einen Farbstoff oder eine Mischung davon umfassen. Geeignete Farbstoffe, die hierin Verwendung finden, sind säurestabile Farbstoffe. Mit "säurestabil" ist hierin eine Verbindung gemeint, die chemisch und physikalisch stabil ist in der sauren Umgebung der hierin beschriebenen Zusammensetzungen. Geeignete Farbstoffe, die hierin Verwendung finden, schließen α - oder β -Metallphthalocyanine und/oder Trimethylnethan-Farbstoffe ein.

[0101] Die für die Verwendung in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeigneten α - oder β -Metallphthalocyanin-Farbstoffe sind lichtbeständige organische Pigmente mit vier Isoindolgruppen, $(C_6H_4)_2C_2N$, verbunden durch vier Stickstoffatome unter Bildung einer konjugierten Kette. Ihre allgemeine Struktur ist die folgende:



worin der Substituent X eine der folgenden Gruppen sein kann: H, Cl, HSO_3 , $COO-M^+$, Br, NO_2 , OCH_3 oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppe und worin Me Kupfer, Chrom, Vanadium, Magnesium, Nickel, Platin, Aluminium, Kobalt,

Blei, Barium oder Zink ist. Bevorzugte α - oder β -Metallphthalocyanin-Farbstoffe, die hierin verwendet werden, sind die α - oder β -Kupferphthalocyanin-Farbstoffe.

[0102] Beispiele für solche α -Kupferphthalocyanin-Farbstoffe, die hierin verwendet werden, sind Kupferphthalocyanin (X = H, blaue Farbe), kommerziell unter dem Namen UNISPERSE Blue B-E[®] von Ciba-Geigy, oder Cosmenyl blue A2R[®] von Hoechst, oder Pigmasol blue 6900[®] von BASF erhältlich, oder chloriertes Kupferphthalocyanin (X = Cl, grüne Farbe), kommerziell unter dem Namen Pigmasol Green 8730[®] von BASF erhältlich.

[0103] Beispiele für Trimethylmethan-Farbstoffe sind kommerziell von Hoechst unter dem Namen Vitasyn[®] oder von BASF unter dem Namen Acid Blue[®] erhältlich.

[0104] Typischerweise können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bis zu 0,2 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung eines Farbstoffs oder einer Mischung davon, vorzugsweise 0,0001% bis 0,015 und stärker bevorzugt von 0,001% bis 0,010% umfassen.

Verpackungsform der flüssigen sauren Zusammensetzungen:

[0105] Die flüssigen sauren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können in eine Vielzahl geeigneter Waschmittelverpackungen, wie sie Fachleuten in dem Bereich bekannt sind, verpackt werden.

[0106] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die sauren flüssigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung, welche das saure System und das säurestabile Polymer hierin umfassen, leicht auf die zu behandelnde Oberfläche mittels eines Spenders vom Sprühtyp, wie zum Beispiel mittels eines Trigger-Zerstäubers bzw. -Sprühvorrichtung, verteilt werden. Folglich beinhaltet die vorliegende Erfindung auch flüssige Zusammensetzungen der Erfindung, die in einen Sprühspender, vorzugsweise in einen Trigger-Sprühspender oder in einen Pumpsprühspender gefüllt sind.

[0107] Geeignete Spender vom Sprühtyp, die gemäß der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommen, schließen manuell betriebene Schaumspender vom Trigger-Typ, die zum Beispiel von Specialty Packaging Products, Inc., oder Continental Sprayers, Inc., vertrieben werden. Diese Typen von Spendern sind zum Beispiel in der US-4 701 311 von Dunnining et al., und der US-4 646 973 und der US-4 538 745, beide von Focaracci, offenbart. Besonders bevorzugt für die hierin beschriebene Verwendung sind Sprühspender, wie T 8500[®] oder T 8900[®], die kommerziell von Continental Spray International verfügbar sind, oder T 8100[®], kommerziell verfügbar von Canyon, Nordirland. In einem solchen Spender wird die flüssige Zusammensetzung in feine flüssige Tröpfchen zerteilt, die ein Spray ergeben, das auf die zu behandelnde Oberfläche gerichtet wird. Tatsächlich wird bei einem solchen Sprühspender die in dem Körper des Spenders enthaltene Zusammensetzung durch den Sprühspendekopf durch eine an einen Pumpmechanismus durch den Anwender übertragene Energie geleitet, wenn besagter Anwender den Pumpmechanismus betätigt. Insbesondere wird in diesem Sprühspendekopf die Zusammensetzung gegen ein Hindernis, z. B. ein Gitter oder einen Kegel, gepresst, wodurch Erschütterungen erzeugt werden, um die Zerstäubung der flüssigen Zusammensetzung zu unterstützen, d. h. um die Bildung von flüssigen Tröpfchen zu unterstützen.

[0108] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass die sauren flüssigen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung gleichmäßig auf einen relativ großen Bereich einer zu behandelnden Oberfläche durch einen Sprühspender aufgebracht werden kann, wodurch eine verbesserte Kalkbelagentfernungsleistung und eine verbesserte Schmierseifenschäum-Reinigungsleistung sichergestellt wird.

Verfahren zur Behandlung von Oberflächen

[0109] Die Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung sind besonders für die Behandlung von harten Oberflächen, die durch kalkbelaghaltige Flecken verschmutzt sind, geeignet. Mit "kalkbelaghaltige Flecken" sind hierin jegliche reinen Kalkbelagflecken gemeint, d. h. jegliche Flecken, die im Wesentlichen aus mineralischen Ablagerungen sowie kalkbelaghaltigen Flecken zusammengesetzt sind, die typischerweise zum Beispiel in einer Küche oder in einem Badezimmer zu finden sind, d. h. Flecken, die nicht nur mineralische Ablagerungen wie Calcium- und/oder Magnesiumcarbonat, sondern auch Seifenschäum (z. B. Calciumstearat) und anderes Fett (z. B. Körperfett) enthalten. In der Tat zeigen die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Kalkbelag-Entfernungsleistung, wenn sie zur Behandlung jeglicher Arten von Oberflächen verwendet werden, die durch kalkbelaghaltige Flecken verschmutzt sind, die nicht nur reine Kalkbelagablagerungen, sondern auch mindestens 1.0 Gew.-% der gesamten Flecken von organischen Ablagerungen wie Seifenschäum und Schmiere, vorzugsweise mehr als 30%, umfassen. Solche Oberflächen sind in Badezimmern, Küchen, aber auch in Geräten, darin eingeschlossen große Geräte wie automatische Geschinsspüler und/oder Waschmaschinen, anzutreffen.

[0110] Folglich umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Behandeln harter Oberflächen, die durch kalkbelaghaltige Flecken verschmutzt sind, in welchem eine wässrige, saure flüssige Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung in ihrer Reinform oder in verdünnter Form auf diese Oberflächen aufgebracht wird, dann auf der Oberfläche belassen wird, um zu wirken, und danach durch Abspülen entfernt wird.

[0111] Der Ausdruck "verwendet in verdünnter Form" hierin schließt die Verdünnung durch den Anwender ein. Typische Verdünnungsanteile sind 0,5 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung.

[0112] Der Ausdruck "Behandeln" schließt das Entfernen von Kalkbelagablagerungen, während die zu behandelnde Oberfläche geschont wird, und gegebenenfalls das Reinigen von Schmierseifenschaumflecken, insbesondere wenn Tenside vorhanden sind, ein.

Kalkbelagentfernungsleistungs-Testverfahren

[0113] Die Kalkbelag-Entfernungsleistungsfähigkeit einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch Eintauchen eines Marmorblocks (Marmorblöcke sind chemisch gesehen sehr ähnlich zu Kalkbelag, d. h. sie bestehen im Wesentlichen aus Calciumcarbonat) in 20 g dieser Zusammensetzung bewertet werden. Der Marmor wird vor und nach dem Experiment gewogen, und die Leistung wird in Gramm an mit der Zeit gelöstem Marmorblock ausgedrückt. Alternativ kann die Kalkbelagentfernungsleistung auch durch Nachweisen der Freisetzung von CO₂ bewertet werden.

Schmierseifenschaum-Reinigungsleistungs-Testverfahren

[0114] In diesem Testverfahren werden weiße Emailleklacheln (üblicherweise 24 cm * 4 cm) mit typischem Schmierseifenschaumflecken, die hauptsächlich auf Calciumstearat und kommerziell verfügbaren künstlichen Körperschmutzflecken basieren, überzogen (z. B. 0,3 Gramm mit einem Sprühgerät). Die verschmutzten Kacheln werden dann in einem Ofen bei einer Temperatur von 140°C 30 Minuten lang getrocknet und danach über Nacht bei Raumtemperatur (um 15°C–20°C) gealtert. Danach werden die verschmutzten Kacheln mit einem Spontex®-Schwamm, der mit der flüssigen sauren Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung getränkt ist (z. B. 5 Gramm), behandelt. Die Fähigkeit der Zusammensetzung, Schmierseifenschaum zu entfernen, wird durch die Anzahl der Wischbewegungen, die für die perfekte Reinigung der Oberfläche erforderlich sind, gemessen. Je niedriger die Zahl der Wischbewegungen, um so höher ist die Schmierseifenschaum-Reinigungsfähigkeit der Zusammensetzung.

Glanztestmethode

[0115] Der Erhalt eines guten Glanz-Endresultats ergibt sich aus einer guten Verteilung einer flüssigen Zusammensetzung über die Oberfläche, wenn die Oberfläche damit behandelt wird, und aus der verminderten Bildung von Wasserflecken und einer verminderten Ausfällung von schlecht wasserlöslichen Salzen, wenn Wasser verdunstet. Die Fähigkeit einer Zusammensetzung, der Oberfläche "Glanz" zu verleihen, bezieht sich auf die Fähigkeit der Zusammensetzung, keine Wasserflecken nach der Verdunstung von Wasser zurückzulassen. Dies lässt sich durch eine visuelle Einstufung durch den Menschen bewerten.

[0116] Bei einer geeigneten Testmethode werden zwei rechteckige Flächen (10 cm × 4 cm) eines Ausgussbeckens (entweder aus nichtrostendem Stahl oder Keramik) mit einer Zusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung und einer Referenzzusammensetzung, z. B. derselben Zusammensetzung, aber ohne das Polymer, behandelt. 3 Gramm Zusammensetzung werden zuerst auf jede der zu behandelnden Oberflächen geschüttet und dann mit Hilfe eines Spontex®-Schwamms gewischt (10 Wischbewegungen). Dann wird jede behandelte Oberfläche mit 200 Gramm Leitungswasser abgespült und trocknen gelassen. Nachdem die mit den Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung behandelten Oberflächen und die mit der Referenzzusammensetzung behandelten getrocknet sind, werden sie Seite um Seite verglichen und durch visuelle Einstufung zur Bewertung des Glanzunterschieds bewertet. Die Bewertung kann allgemein durch Anwenden der Panel-Punktbewertungseinheit (Panel Score Unit) (PSU) erfolgen.

[0117] In einer Testmethode für lang anhaltenden Glanz, wie oben stehend erwähnt, kann die Testmethode durchgeführt werden, jedoch wird der Spül- und Trocknungszyklus mehrmals wiederholt. Jedes Mal, nachdem beide Oberflächen getrocknet sind, werden Seite um Seite verglichen und durch eine visuelle Einstufung bewertet, um die Glanzunterschied zu erkennen. Die Evaluierung wird allgemein durch Anwenden der Panel-Punktbewertungseinheit (PSU) durchgeführt.

[0118] Die vorliegende Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele erläutert.

Beispiele

[0119] Diese Zusammensetzungen wurden hergestellt, welche die aufgelisteten Bestandteile in den aufgeführten Mengenanteilen (Gew.-%) umfassen.

<u>Bestandteile</u>	I	II	III	IV	V	VI
Gew.-%						
Maleinsäure	10	10	--	--	--	10
Sulfaminsäure	2	2	2	2	2	2
Citronensäure	--	--	2	2	2	2
Mirataine CBS®	2,0	2,0	--	2,0	--	2,0
Rewoteric AM CAS	--	--	--	--	--	--
15®						
HLAS (*)	--	--	--	--	0,50	--
Polystyrol	0,03	0,01	0,05	0,03	0,04	0,05
Sulfonat						
Wasser & Nebenbestandteile	----- auf 100 -----					

<u>Bestandteile</u>	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Gew.-%						
Maleinsäure	8	10	12	--	--	--
Sulfaminsäure	2	2	2	2	2	2
Citronensäure	--	1	--	6	6	8
Mirataine CBS®	--	--	--	--	--	--
Rewoteric AM CAS	2	--	2	--	--	2,2
15®						
HLAS (*)	--	--	--	--	0,50	--
Polyvinylpyrrolidon	0,03	0,05	0,05	0,06	0,05	0,05
Wasser & Nebenbestandteile	----- auf 100 -----					

<u>Bestandteile</u>	VIII	XIV	XV	XVI	XVII
Gew.-%					
Maleinsäure	10	--	--	--	10
Sulfaminsäure	2	1	2	2	2
Citronensäure	--	1	6	6	--
Mirataine CBS®	--	1	--	--	--
Rewoteric AM CAS	--	1	--	--	2,2
15®					
Polyethylenglykol (MG: 2000)	0,05	--	--	0,50	0,1
Sokalan CP5®	--	0,05	0,1	--	--
Wasser & Nebenbestandteile	----- auf 100 -----				

Mirataine CBS® und Rewoteric AM CAS® 15 sind Cocoamidopropylhydroxysulfobetaine, die jeweils von Rhone-Poulenc und Witco bereitgestellt werden.

(*) HLAS ist lineares Alkylbenzolsulfonat in Säureform, während Na LAS dessen Natriumsalz ist.

Sokalan CP5® ist ein Polyacrylatpolymer, kommerziell verfügbar von BASF.

[0120] Alle Zusammensetzungen der oben stehenden Beispiele zeigen ausgezeichnete unmittelbare und

lang anhaltende Glanzvorteile auf der behandelten Oberfläche, unter gleichzeitiger Vorsehung einer ausgezeichneten Kalkbelagentfernungsleistung und welche die Haut des Benutzers schonen, wenn sie schließlich damit in Kontakt kommt. Auch die Wiederanlagerung von Kalkbelagablagerungen auf einer harten Oberfläche, die das erste Mal mit einer der oben stehend als Beispiele angegebenen Zusammensetzungen behandelt wurde, wird vermindert oder gar verhindert, wenn die Oberfläche wieder mit Wasser nach einem längeren Zeitraum in Berührung kommt, dies sowohl, wenn sie in Reinform oder in verdünnter Form verwendet werden.

Patentansprüche

1. Flüssige, saure Zusammensetzung, geeignet zur Entfernung kalkbelaghaltiger Flecken von einer harten Oberfläche, mit einem pH unterhalb 5, und umfassend 0,01 bis 20% der Gesamtzusammensetzung an einer Sulfaminsäure, 0,01 bis 45 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung an einer zweiten Säure und 0,001 bis 10 Gew.-% an einem säurestabilen Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem Polycarboxylatpolymer, einem sulfonierten Polystyrolpolymer, einem Vinylpyrrolidonomopolymer oder -copolymer, einem Polyalkoxylenglykol und Mischungen davon.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die zweite Säure eine schwache oder starke organische oder anorganische Säure ist oder eine Mischung davon, vorzugsweise eine zweite Säure, die einen ersten pKa besitzt, der 5 nicht übersteigt, oder eine Mischung davon, noch bevorzugter Maleinsäure, Alkylsulfonsäure, Arylsulfonsäure, Citronensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure oder eine Mischung davon, und am meisten bevorzugt Maleinsäure.

3. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, die 0,1 bis 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung an einer Sulfaminsäure umfasst, bevorzugt 0,1 bis 5%.

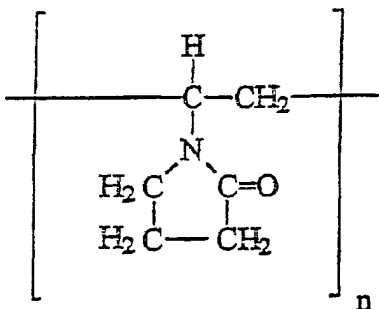
4. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, die 0,1 bis 25 Gew.-% an der zweiten Säure oder einer Mischung davon umfasst, vorzugsweise 1 bis 20%, noch bevorzugter 4 bis 18%.

5. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei das säurestabile Polymer ein sulfoniertes Homopolymer von (Poly)styrol, oder ein sulfoniertes Copolymer von Styrol, mit einem ethylenisch ungesättigtem Comonomer oder einer Mischung davon ist, wobei die Polymere vorzugsweise ein Molekulargewicht von 5.000 bis 10.000.000, noch bevorzugter 50.000 bis 1.000.000, besitzen.

6. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei das säurestabile Polymer ein Polyacrylatpolymer ist, vorzugsweise ein Copolymer von Acrylsäure und Maleinsäure oder eine Mischung davon, noch bevorzugter ein Copolymer von Acrylsäure und Maleinsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht in der Säureform von 2.000 bis 1.000.000, vorzugsweise 5.000 bis 100.000, noch bevorzugter 10.000 bis 80.000, und einem Verhältnis von Acrylat- zu Maleatsegmenten in dem Copolymer von 30 : 1 bis 1 : 1, noch bevorzugter 10 : 1 bis 2 : 1, oder eine Mischung davon.

7. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei das säurestabile Polymer ein Polyalkoxylenglykol der Formel $H-O-(CH_2-CHRO)_n-H$ ist, wobei R Wasserstoff, oder eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe, Alkenylgruppe oder Arylgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 16, noch bevorzugter 1 bis 8, ist, und n eine ganze Zahl von 5 bis 1.000, vorzugsweise von 10 bis 100, ist, oder eine Mischung davon.

8. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei das säurestabile Polymer ein Homopolymer aus N-Vinylpyrrolidon ist, mit der folgenden Monomergrundeinheit:



wobei n eine ganze Zahl von 10 bis 1.000.000 ist, vorzugsweise 20 bis 100.000, und noch bevorzugter 20 bis

10.000, oder ein Copolymer von N-Vinylpyrrolidon und alkylenisch ungesättigtem Monomer, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Maleinsäure, Chlormaleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Phenylmaleinsäure, Aconitsäure, Acrylsäure, N-Vinylimidazol, Vinylacetat, und Anhydriden davon, Styrol, sulfoniertem Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, t-Butylstyrol und Mischungen davon.

9. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, die 0,001 bis 5 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung an einem säurestabilen Polymer oder Mischungen davon umfasst, vorzugsweise 0,002 bis 2%, noch bevorzugter 0,01 bis 1%.

10. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, die weiterhin ein Tensid oder eine Mischung davon bis zu einer Menge von 40 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung umfasst, typischerweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen, amphoteren, zwitterionischen Tensiden und Mischungen davon, noch bevorzugter mindestens ein zwitterionisches Tensid der Formel



worin R_1 eine aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffkette ist, die Bindungsgruppen enthalten kann, wie Amidogruppen, Estergruppen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, noch bevorzugter 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Amidorest der Formel $R_a-C(O)-NR_b-(C(R_c)_2)_m$, wobei R_a eine aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte, substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffkette ist, enthaltend von 8 bis zu 20 Kohlenstoffatome, R_b entweder Wasserstoff, ein kurzkettiges Alkyl oder substituiertes Alkyl ist, enthaltend 1 bis 4 Kohlenstoffatome, vorzugsweise eine Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Hydroxy-substituiertem Ethyl oder Propyl und Mischungen davon, noch bevorzugter Methyl oder Wasserstoff, R_c ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff und Hydroxygruppen, und m 1 bis 4 ist, vorzugsweise 2 bis 3, noch bevorzugter 3, mit nicht mehr als einer Hydroxygruppe in jeder $(C(R_c)_2)$ -Einheit; R_2 Wasserstoff, eine C_1 - C_6 -Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder eine andere substituierte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist; R_3 eine C_1 - C_6 -Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder andere substituierte C_1 - C_6 -Alkylgruppe ist, die weiterhin mit R_2 verknüpft sein kann, um mit dem N Ringstrukturen auszubilden, oder einer C_1 - C_6 -Carbonsäuregruppe oder einer C_1 - C_6 -Sulfonatgruppe; R_4 eine Einheit ist, die das kationische Stickstoffatom mit der hydrophilen Gruppe verbindet und typischerweise eine Alkylen-, Hydroxyalkylen- oder Polyalkoxygruppe ist, enthaltend 1 bis 10 Kohlenstoffatome; und X die hydrophile Gruppe ist, die eine Carboxylat- oder Sulfonatgruppe, oder eine Mischung davon ist.

11. Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Zusammensetzung einen pH unter 4 besitzt, vorzugsweise einen pH von 0,1 bis 2,5, und noch bevorzugter von 0,1 bis 2.

12. Verfahren zur Behandlung einer harten Oberfläche, verschmutzt mit kalkbelaghaltigen Flecken, wobei eine saure, flüssige Zusammensetzung nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche in ihrer Reinform oder in verdünnter Form auf die Oberfläche aufgebracht wird, dann auf der Oberfläche belassen wird, um zu wirken, und anschließend durch Abspülen entfernt wird.

13. Verwendung einer flüssigen, sauren Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, um kalkbelaghaltige Flecken von einer harten Oberfläche zu entfernen, wobei der Oberfläche ein lang anhaltender Glanz verliehen wird, nachdem sie das erste Mal mit der Zusammensetzung behandelt wurde.

14. Verwendung einer flüssigen, sauren Zusammensetzung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, geeignet zur Entfernung kalkbelaghaltiger Flecken von einer harten Oberfläche, um die Bildung von Kalkablagerungen auf der harten Oberfläche zu reduzieren, wenn diese mit Wasser in Kontakt kommt, nachdem die harte Oberfläche zum ersten Mal mit der Zusammensetzung behandelt wurde.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen