

Mittel zur Entfernung von Flecken und Ablagerungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel, die sich zur Entfernung einer Vielzahl von verschiedenen Flecken und Ablagerungen auf harten und weichen Oberflächen eignen.

Insbesondere eignet sich das Mittel zur Entfernung von schwer entfernbaren Flecken aus weichen, empfindlichen Materialien wie Textilien. Bei den Flecken kann es sich um Flecken im Achselbereich von Kleidungsstücken, aber auch um Flecken aus Schokolade, Lippenstift, Schuhcreme, Rotwein, Kurkuma, Fett, Kalk, Seifenresten, Fäkalien, Rost, Blut und Kaugummi handeln.

Darüber hinaus ist das erfindungsgemäße Mittel auch zur Entfernung von Flecken oder Ablagerungen von harten Oberflächen geeignet. Insbeson-

dere lässt sich das erfindungsgemäße Mittel auch industriell zur Entfernung von Ablagerungen, beispielsweise von Rauchgasharz in Kesselanlagen und Brennräumen, einsetzen. In einer weiteren Variante kann das erfindungsgemäße Mittel auch eingesetzt werden, um Verunreinigungen auf Halbleiteroberflächen abzutragen. Auch der Einsatz in Etching-Verfahren ist möglich. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Entfernung von Moos.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Fleckentferner für Flecken aus Schokolade, Lippenstift, Schuhcreme, Rotwein, Kurkuma, Fett, Kalk, Seifenresten, Fäkalien, Rost und Blut bekannt. Zudem gibt es verschiedene Hausmittel, die zur Entfernung solcher Flecken eingesetzt werden.

Mit den bislang bekannten Mitteln ist jedoch entweder keine hinreichende Entfernung schwieriger Flecken wie beispielsweise von Kakao, Lippenstift oder Kurkuma möglich oder das Gewebe zeigt nach der Applikation des Mittels Schädigungen.

Ein weiteres Problem bei der Entfernung von Flecken, für das bislang keine zufriedenstellende und gewebeschonende Lösung gefunden wurde, ist die Entfernung von Flecken im Achselbereich von Textilien. Solche Flecken sind auf die Bildung schwerlöslicher Ablagerungen, die teilweise aushärten, zurückzuführen. Es wird vermutet, dass es sich bei diesen Ablagerungen um Reaktionsprodukte aus Schweiß, in den Deodorants enthaltenen Aluminiumchlorhydraten und den Stoffwechselprodukten der Bakterien handelt. Für die vollständige Entfernung solcher Flecken ist bislang kein geeignetes gewebeschonendes Mittel bekannt.

Mittel zur Reinigung von Sanitärgegenständen wie Toilettenschüsseln, die sich unmittelbar auf einem Sanitärgegenstand wie einer Toilette applizieren lassen, dort haften und erst nach einer größeren Anzahl von Spülvorgängen abspülbar sind und die so klebrig sind, dass daran weitere Mittel befestigbar sind, sind aus der EP 2 275 524 B1 bekannt. Diese Mittel dienen für die Unterhaltsreinigung und nicht für die einmalige Entfernung von Flecken oder Verunreinigungen.

Saure Mittel, die insbesondere zur Entfernung von Flecken auf Textilien im Achselbereich dienen sollen, sind aus der WO 2011/077144 A1 be-

kannt. Diese Mittel sind stark sauer ($\text{pH} < 1$) und umfassen neben einer Säure Wasser und ein Tensid. Falls gewünscht, kann das Mittel noch mit einem Gelbildner oder einem Verdicker wie beispielsweise ethoxylierten Fettalkoholen/ethoxylierten Fettaminen, verdickt werden.

In der Praxis zeigt sich allerdings, dass solche Mittel entweder keine hinreichende Entfernung der Flecken im Achselbereich der Textilien ermöglichen oder aber die Flecken zwar entfernen, gleichzeitig aber die Textilien schädigen.

Säure enthaltende Mittel zur Reinigung von harten Oberflächen sind aus der WO 2009/085049 bekannt. Die dortigen Mittel umfassen eine organische Säure, nichtionische Tenside, Wasser und ein hydrophiles Polymer, das an der harten Oberfläche adsorbiert. Als hydrophile Polymere, die auch an der harten Oberfläche adsorbieren, lehrt diese Druckschrift die Verwendung von Polybetainen.

Mittel zur Entfernung von Flecken aus Textilien, die leicht gefärbte kristalline Tonminerale enthalten, sind aus der EP 1 238 050 B1 bekannt. Die WO 03/066797 lehrt ein Fleckreinigungsmittel, das u.a. eine hydrophobe Komponente umfasst.

Aus der EP 0 786 514 A2 ist ein Fleckentferner bekannt, der nichtionische Tenside, anionische Seifen und ein Polymer enthält.

Aus der DE 199 35 259 A1 ist eine Bleichmittelzusammensetzung, die als Vor- oder Nachbehandlungsmittel für Textilien eingesetzt werden kann, bekannt.

Die DE 10 2007 014 875 A1 lehrt ein flüssiges Reinigungsmittel, das photokatalytisches Material, Feuchthaltemittel und Tenside umfasst.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Mittel anzugeben, das sich zur wirksamen Entfernung von Flecken und Ablagerungen auf Textilien, insbesondere im Achselbereich, und zur Entfernung der obigen „schwierigen“ Flecken eignet und bei dem gleichzeitig die zu behandelnde Oberfläche wenig oder gar nicht geschädigt wird.

Eine weitere Aufgabe ist es, ein Mittel bereitzustellen, das sich auch zur Entfernung von Ablagerungen und Flecken auf harten Oberflächen und insbesondere der Entfernung von Harz, Fett oder Öl enthaltenden Ablagerungen auch im industriellen Maßstab und von Moos eignet.

Diese Aufgaben werden durch ein Mittel mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und des Anspruchs 11 gelöst.

Erstaunlicherweise wurde festgestellt, dass eine sowohl wirksame als auch schonende Fleckentfernung auch auf empfindlichen Oberflächen erreicht werden kann, wenn das Mittel neben den jeweiligen Wirksubstanzen wie Säuren, Alkalien, Bleichmitteln und/oder nicht in einem Gel gebundenen organischen hydrophoben Lösemitteln auch Tenside und einen Haftvermittler enthält, wobei der Haftvermittler aus der Gruppe der Alkylstyrol-Copolymere, der Olefinhomopolymere oder Olefincopolymeren von zwei oder mehr Olefinen, wobei die Polymere auch hydriert sein können und der Polyalkylenderivate ausgewählt ist.

Hierbei bewirken die „Wirksubstanzen“ im Allgemeinen die eigentliche Fleckentfernung.

Die Haftvermittler dienen dazu, das Mittel klebrig zu machen, so dass das Mittel nach dem Auftragen auf dem betreffenden Fleck oder der Ablagerung haftet und nicht davonfließt oder abtropft.

Die in dem Mittel enthaltenen Tenside bewirken einerseits einen Reinigungseffekt. Zudem tragen sie dazu bei, dass sich der hydrophobe Haftvermittler in Anwesenheit von Wasser auflöst.

Der Haftvermittler, der im Allgemeinen hydrophob ist, bewirkt zudem einen Schutz- und Verzögerungseffekt. Wasserlösliche Wirkstoffe werden erst in Anwesenheit von Wasser aus dem Mittel freigesetzt. Zuvor sind reaktive Wirkstoffe in der hydrophoben Matrix geschützt.

Hierdurch wird die Wirksamkeitsdauer des Mittels verlängert. Zudem können auch reaktive Wirkstoffe in der hydrophoben Matrix formuliert werden, ohne bereits innerhalb kurzer Zeit die Wirkung zu verlieren.

Je nach zugesetztem Wirkstoff lässt sich das Mittel zur Entfernung der unterschiedlichsten Flecken oder Ablagerungen formulieren.

In einer ersten Variante enthält das Mittel neben Tensiden und dem Haftvermittler als Wirkstoff wenigstens 10 Gew. % Säure. Solch ein Mittel kann zur Entfernung von säurelöslichen Flecken eingesetzt werden.

Erstaunlicherweise wurde festgestellt, dass ein solcher saurer Fleckentferner, insbesondere mit Alkylenstryrol-Copolymeren gelöst in hydrophoben Lösemitteln als Haftvermittler, Tensiden und wenigstens 10 Gew.%, vorzugsweise wenigstens 15 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 20 Gew.% Säure, herkömmlichen Mitteln zur Entfernung von Flecken aus Textilien im Achselbereich überlegen ist. Der Fleck kann mit dem erfindungsgemäßen Mittel ohne Schädigung des Gewebes wirksam entfernt werden.

Zudem ist es möglich, solche sauer eingestellten Mittel zur Entfernung von Flecken wie Rost, Blut oder auf Verkalkungen aufsitzende Verunreinigungen einzusetzen. Nachdem das sauer eingestellte Mittel die Fasern nicht angreift, eignet sich solch ein Mittel zur Entfernung von Flecken und Ablagerungen insbesondere auf weichen empfindlichen Oberflächen wie Web-, Strick- oder Walkwaren insbesondere auf Textilien, Teppichen oder Gardinen. Die Oberflächen können z.B. aus Kunst- oder Naturfasern, Natur- oder Kunstleder oder auch aus Kunststoff sein.

Zudem kann das erfindungsgemäße sauer eingestellte Mittel selbstverständlich auch verwendet werden, um solche Flecken von harten, unempfindlichen Oberflächen zu entfernen, beispielsweise auf Metall, Keramik, Stein, Glas, Kunststoff oder Holz.

In einer weiteren Variante, die sich insbesondere zur Entfernung von farbigen Flecken wie beispielsweise Rotwein eignet, umfasst das Mittel Bleichmittel als Wirkstoff, beispielsweise Salze von Persäuren wie Perborate, Percarbonate, Persulfate oder Phthalimidoperoxohexansäure (PAP). Vorzugsweise sind die Bleichmittel in einer Konzentration von wenigstens 5 Gew.% und vorzugsweise von wenigstens 8 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 12 Gew.% in dem Mittel enthalten. Falls gewünscht kann dem Mittel noch ein Bleichaktivator wie beispielsweise Tet-

raacetylenethyldiamin (TAED) , Nitrilquats, NOBS (Nonanoyloxobenzolsulfonat) oder DOBS (Docanoyloxobenzolsulfonat) zugegeben werden.

In einer bevorzugten Variante umfasst das Bleichmittel umfassende Mittel wenigstens 20 Gew.% Tenside, wenigstens 10 Gew.% Bleichmittel und zwischen 20 Gew.% und 60 Gew.% Haftvermittler als Reinstoff oder als Lösung in einem hydrophoben Lösemittel und ggfs. Bleichaktivatoren und Lösevermittler, in einer besonders bevorzugten Ausführungsform zwischen 25 Gew.% und 40 Gew.% Tenside, wenigstens 10 Gew.% Salze von Peroxosäuren und zwischen 30 Gew.% und 50 Gew.% Haftvermittler, insbesondere Alkylenstryrol-Copolymere gelöst in hydrophoben Lösemitteln (Versagel).

Solche Mittel eignen sich zur Entfernung von Rotwein, Kaffee- oder Teeflecken von weichen empfindlichen Oberflächen wie Textilien und Teppichen, aber auch zur Entfernung von Rotwein-, Kaffee- oder Teeflecken von den vorgenannten harten Oberflächen.

Hierzu wird das Mittel auf dem Fleck des betreffenden Gegenstands aufgetragen, ggfs. Warte- bzw. Wirkzeiten eingehalten, und der Gegenstand anschließend gewaschen, beispielsweise in einer Waschmaschine oder auch abgespült. In Gegenwart des Wassers werden dann die Bleichmittel und die Tenside aus dem Mittel am Fleck nach und nach freigesetzt und bleichen den Fleck und transportieren die Verunreinigungen in die Waschflotte ab. Da die Wirkstoffe in der hydrophoben Matrix des Haftvermittlers eingeschlossen und erst in Anwesenheit von Wasser aus dieser gelöst werden, können Überdosierungen der Wirkstoffe und damit die Schädigung des Gewebes vermieden werden.

In einer weiteren Variante kann das erfindungsgemäße Mittel zur Entfernung von fettlöslichen und/oder pigmenthaltigen Verunreinigungen wie Lippenstift, Schuhcreme, Kakao, Fetten oder Wachsen formuliert werden.

Zur Entfernung solcher Verunreinigungen weist das Mittel zum einen hydrophobe organische Lösemittel auf, die dazu dienen, die Fette oder Wachse zu lösen. Die hydrophoben organischen Lösemittel, die zu diesem Zweck dienen, müssen somit in dem Mittel frei verfügbar sein. Lö-

semittel, die in dem Mittel zwar enthalten sind, die jedoch für die Gelbildung erforderlich sind, wie beispielsweise die hydrophoben Lösemittel, die als Lösemittel zur Gelbildung in dem als Haftvermittler besonders bevorzugten Versagel fungieren, sind keine frei verfügbaren organischen Lösemittel im Sinne der Erfindung.

Vorzugsweise werden dem Mittel über das zur Gelbildung erforderliche hydrophobe Lösemittel deshalb zusätzlich hydrophobe organische Lösemittel zugesetzt, beispielsweise Terpene, Alkane, Mineralöle, langkettige Alkohole ($R > 10$), Ester oder Ether.

Im Allgemeinen liegt die Konzentration der freien organischen Lösemittel in dem Mittel bei wenigstens 10 Gew.%, vorzugsweise über 15 Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 20 Gew.% und 40 Gew.%.

Zusätzlich zu den frei verfügbaren organischen hydrophoben Lösemitteln sollte das Mittel noch Alkalien aufweisen, die einerseits ebenfalls dazu dienen, die Fette und Öle zu lösen. Andererseits bewirken die Alkalien auch noch ein Quellen der Fasern und erleichtern somit auch, dass die Wirkstoffe hinreichend in die Textilien eindringen und gelöste Verunreinigungen infolge der aufgequollenen Struktur wieder abtransportiert werden können.

Die Konzentration an Alkalien in solchen Mitteln, die zusätzlich hydrophobe organische Lösemittel umfassen, beträgt im Allgemeinen wenigstens 2 Gew.% und vorzugsweise wenigstens 5 Gew.%.

Solche alkalisch eingestellten Mittel mit wenigstens 2 Gew.% Alkalien, vorzugsweise NaOH oder KOH, wenigstens 20 Gew.% freiem hydrophoben organischen Lösemittel, vorzugsweise Terpenen, wenigstens 10 Gew.% Haftvermittler (vorzugsweise Alkylensstryrol-Copolymer, gelöst in organischen Lösemitteln wie Versagel) und wenigstens 20 Gew.% Tensiden eignen sich zur Entfernung von fett- und/oder pigmenthaltigen Flecken wie Kakao, Lippenstift, Schuhcreme, Kaugummi und Kurkuma, vorzugsweise von weichen empfindlichen, insbesondere textilen Oberflächen.

Selbstverständlich kann solch ein Mittel auch zur Entfernung von Flecken von harten Oberflächen eingesetzt werden.

In einer weiteren Variante ist das Mittel mit einem sehr hohen Anteil an Alkalien formuliert, der im Allgemeinen über 50 Gew.% und bevorzugt über 60 Gew.% beträgt. Solche klebenden, pastösen, stark alkalischen Mittel kleben an vertikalen Oberflächen und setzen in Anwesenheit von Wasser, beispielsweise durch Überspülen, die Alkalien frei, die dann Ablagerungen von Harzen, Fetten, Ölen o.Ä. angreifen. Eingesetzt werden können solche Mittel beispielsweise in industriellen Anlagen und Brennräumen, um Rauchgasharze, fett- oder ölhaltige Verunreinigungen oder Russ zu entfernen. Ein solches, stark alkalisches Mittel zeigt sehr gute Ergebnisse bei Entfernung von Harz- oder Fettablagerungen selbst an vertikalen Flächen (z.B. in Schlachthöfen, bei Rohrverstopfungen von Fetten (drain-opener), zur Entfernung von keratinischen Substanzen (Haaren, Horn)). Für die Reinigung empfindlicher weicher Oberflächen ist solch ein stark alkalisches Mittel hingegen nur in Ausnahmefällen geeignet, z.B. für Gewebe aus alkaliresistenten Fasern wie Teflon oder PUR.

Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel umfasst Tenside, wobei als Tenside anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside verwendet werden können.

Die Tenside dienen in den erfindungsgemäßen Mitteln nicht nur zur Reinigung sondern bewirken auch, dass sich das an der Oberfläche haftende Polymer wieder abspülen lässt. Zudem wirken Tenside auf die Polymere verdickend, d.h. durch Zugabe von Tensiden, insbesondere in Pulverform, lässt sich auch die Viskosität des Mittels einstellen.

Als Tenside können prinzipiell alle bekannten anionischen und/oder kationischen und/oder nichtionischen und/oder amphoteren Tenside eingesetzt werden, wobei pulverförmige bis hochpastöse bevorzugt sind.

Der Tensidanteil in dem Mittel kann bis zu 80 Gew.% betragen, vorzugsweise 10 Gew.% bis 60 Gew.% und besonders bevorzugt 25 Gew.% bis 45 Gew.%.

Die anionischen Tenside übernehmen in der vorliegenden Erfindung mehrere Aufgaben. Zum einen dienen sie dazu, die polymere Matrix zu emulgieren, ohne die Klebefähigkeit komplett zu zerstören.

Zum anderen tragen sie wesentlich zur Plastifizierung des Ausgangspolymers bei, indem sie als Viskositätserhöher (Verdicker) dienen. Nicht zuletzt ist eine gute Reinigungswirkung der Tenside erwünscht, die durch die guten Netzeigenschaften unterstützt wird.

Als anionische Tenside werden bevorzugt ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Salze der Carbonsäuren, der Schwefelsäurehalbester und der Sulfonsäuren, vorzugsweise aus der Gruppe der Fettsäuren, der Fettalkylschwefelsäuren und der Alkylarylsulfonsäuren, eingesetzt. Üblicherweise liegen die C-Kettenverteilungen der anionischen Tenside im Bereich von 6 bis 40, vorzugsweise 8 bis 30 und insbesondere 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Carbonsäuren (C6-C22) in Form ihrer Metallsalze (vorzugsweise Alkalisalze) und deren natürliche oder synthetische Gemische sowie Alkalisalze der Schwefelsäurehalbester und längerkettige Alkohole können ebenfalls als anionische Tenside eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse von anionischen Tensiden, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind die Alkalisalze der Alkyletherschwefelsäuren. Alkyletherschwefelsäuren werden wie die Alkylschwefelsäuren aus Fettalkoholen synthetisiert, welche mit Ethylenoxid zu den betreffenden Fettalkoholethoxylaten umgesetzt werden. Anstelle von Ethylenoxid kann auch Propylenoxid eingesetzt werden. Die nachfolgende Sulfonierung liefert die betreffenden Alkyletherschwefelsäuren.

Auch die Alkalisalze der Alkansulfonsäuren und Olefinsulfonsäuren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als anionische Tenside einsetzbar. Alkansulfonsäuren können die Sulfonsäuregruppe terminal gebunden (primäre Alkansulfonsäuren) oder entlang der C-Kette enthalten (sekundäre Alkansulfonsäuren). Typische Vertreter sind Alkylbenzolsulfonate, besonders bevorzugt lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS).

Die vorstehend genannten anionischen Tenside können in ihrer neutralisierten Form alleine oder in Mischung miteinander eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß enthält die Tensidphase bezogen auf ihr Gewicht vorzugsweise 10 Gew.% bis 90 Gew.% und besonders bevorzugt 40 Gew.% bis 85 Gew.% Laurylsulfat.

Als nichtionische Tenside können alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt werden, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel Alkyl-O(G) eingesetzt werden, wobei Alkyl für einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, steht und G das Symbol für eine Glykosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, ist.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N, N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N, N-dihydroxyethylaminoxid oder Alkanolamide können Verwendung finden.

Der Anteil des bzw. der nichtionischen Tenside an der gesamten Tensidphase kann bis zu 50 %, bevorzugt bis zu 30 % und besonders bevorzugt bis zu 25 % betragen.

Die Tensidphase kann, falls gewünscht, auch mit kationischen oder amphoteren und zwitterionischen Tensiden ausgestattet werden. Beispiel für amphotere Tenside sind Fettsäureamidopropylbetaine mit C5-C21 Fettsäureanteilen, aber auch Amphodiacetate.

Kationische Tenside werden bevorzugt in der vorliegenden sauren Formulierung auch als bakterizid wirkende Substanzen eingesetzt. Zwitterionische Tenside können exemplarisch beschrieben werden als quartäre Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfonium-Komponenten, die über eine aliphatische Brücke mit einer weiteren jetzt anionischen Gruppe wie Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat verbunden sind.

Als Schäumer können dem Mittel weiterhin Olefinsulfonate, Ethersulfate oder Säuremethyлтаuride zugesetzt werden. Sollen starke Schäumer Verwendung finden, so können vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 1 bis 25 % der Tensidphase durch einen oder mehrere Schäumer, z.B. aus der Gruppe der Betaine, der alkoxylierten Alkylethersulfate oder Lactobionsäurederivate, ersetzt werden. Diese Schäumer können ausgewählt werden unter den Fettsäureamidopropyl-Betainen mit einem C5 - C21-Fettsäureanteil wie beispielsweise Kokosamidopropylbetain, den Alkali- oder Ammoniumsalzen der Laurylethersulfate mit 1 bis 5 EO, dem Lactobionococoylamid, dem Lactobionooleylamid, dem Lactobionotalgamid etc. oder deren Mischungen. Diese Schäumer lassen sich gut in das erfindungsgemäße Mittel einbringen. Vorzugsweise setzt man solche Cotenside ein, die in fester, vorzugsweise pulvriger oder hochviskoser Form vorliegen.

Haftvermittler

Wesentlicher Bestandteil des erfindungsgemäßen Mittels sind Haftvermittler, die aus einer Gruppe der Alkylenstyrol-Copolymere, der Olefinhomopolymere oder Olefincopolymere von zwei oder mehr Olefinen, wobei die Polymere auch hydriert sein können, und der Polyalkylenderivate ausgewählt sind.

Als Alkylstyrol-Copolymere werden vorzugsweise Diblock- oder Triblock-Copolymere ausgewählt, insbesondere aus der Gruppe der Styrol-Butadien-Styrol-Copolymere (SBS), der Styrol-Isopren-Styrol-Copolymer (SIS), der Styrol-Ethylhexylen-Styrol-Copolymere (S-EB-S), der Styrol-Ethylhexylen-Copolymere (S-EP), der Styrol-Ethylhexylen-Copolymere (S-EB), der Styrol-Butadien-Copolymere (SB) und Styrol-Isopren-Copolymere (SI). Die Alkylstyrol-Copolymere können auch hydriert oder teilhydriert sein. Vorzugsweise sind die hydrierten oder nicht hydrierten Alkylstyrol-Copolymere quervernetzt.

Die Alkylstyrol-Copolymere, insbesondere die Polymere aus der Gruppe der Alkylstyrol-Copolymere, sind vorzugsweise in einem Lösemittel, insbesondere hydrophoben Lösemittel wie Mineral- oder Pflanzenöle, Alkanen oder aromatische Kohlenwasserstoffen gelöst. Die Lösemittel sollten aprotisch und unpolar sein und vorzugsweise reaktionsträge.

Hierdurch bilden sich häufig hydrophobe Gele, die klebrig sind. Solche Gele bestehen im Allgemeinen etwa aus 1 bis 20 Gew.% Polymeren und 80 bis 99 Gew.% hydrophoben Lösemitteln wie beispielsweise Mineralöl.

Alkylstyrol-Copolymere werden beispielsweise in Form einer Lösung in einem hydrophoben Lösemittel von der Firma Penreco unter dem Handelsnamen Versagel, wie z.B. das Versagel M750 oder das Versagel M1600, angeboten. Die Firma Kraton Performance Polymers bietet Alkylstyrol-Copolymere als Feststoff unter der Handelsmarke „Kraton“ an.

Durch den Zusatz der Polymere – gegebenenfalls gelöst in hydrophoben Lösemitteln – sind die Mittel auch klebrig. Hierdurch wird erreicht, dass das Mittel auf der Oberfläche des betreffenden Gegenstands haftet und so beim Überspülen oder beim Waschvorgang über einen längeren Zeitraum auf die zu behandelnde Oberfläche einwirken kann.

Als Olefinhomopolymere oder -copolymere können eingesetzt werden Polybutadienkautschuke, Styrol-Butadien-Block- und -copolymere sowie die Polyisoprene, aber auch random (block) polymers, die durch 1,3-Addition von Butadien oder Isopren an Styrol oder alpha-Methylstyrol erhalten werden. Auch Homopolymere oder Copolymere des Ethylens oder Propylens wie der Ethylen-Propylen-Terpolymere, der natürli-

chen Kautschuke und der Norbornen-Polymere oder Polydicyclopentadien können verwendet werden. Die Verbindungen aus der Gruppe der Olefinhomopolymere und Copolymere können auch teilhydriert, teiloxydiert oder über Pfropfmoleküle weiter funktionalisiert sein.

Eine weitere mögliche Klasse der Haftvermittler aus der Gruppe der Polyalkylenderivate umfasst Polyalkylenketten mit statistisch verteilten funktionellen Gruppen. Die Polyalkylenketten sind vorzugsweise Polybutadien-, Polyisopropylen- und Polypropylenketten.

Bei den statistisch an den Polyalkylenketten verteilten funktionellen Gruppen handelt es sich vorzugsweise um reaktive Gruppen, insbesondere aus der Gruppe der Anhydride, Thiole, Epoxide oder primären Amine. Selbstverständlich sind die funktionellen Gruppen so auszuwählen, dass die Haftvermittler nicht mit den anderen Bestandteilen des Mittels reagieren.

Besonders bevorzugt sind Polymere mit statistisch an die Polybutadienkette gebundenen Maleinsäureanhydridgruppen. Das besonders bevorzugte Maleinsäureanhydrid-Addukt an 1,4-cis-Polybutadien ist bei der Firma Degussa unter der Bezeichnung Polyvest erhältlich.

Wirksubstanz

Das erfindungsgemäße Mittel enthält weiterhin wenigstens eine Wirksubstanz, die je nach dem zu entfernenden Fleck oder der zu entfernenden Ablagerung auszuwählen ist.

Wirksubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Säuren, Alkalien, Bleichmittel und frei verfügbare organische hydrophobe Lösemittel. Je nach Einsatzzweck können in dem Mittel auch mehrere Wirksubstanzen enthalten sein.

Säuren als Wirksubstanz

Enthält das erfindungsgemäße Mittel Säuren als Wirksubstanz, so eignet sich das Mittel beispielsweise zur Entfernung von Flecken von weichen Oberflächen wie von Flecken von Kleidungsstücken im Achselbereich oder

von Rost- und Blutflecken oder auf Verkalkungen aufsitzenden Verunreinigungen.

Als Säuren können organische und anorganische Säuren, auch in Kombination, eingesetzt werden.

Als organische Säuren sind beispielsweise Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Ameisensäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Maleinsäure, Methansulfonsäure, Sulfaminsäure oder auch Oxalsäure geeignet. Die Konzentration an organischen Säuren sollte zwischen 1 Gew.% und 60 Gew.%, vorzugsweise zwischen 15 Gew.% und 40 Gew.% betragen.

Als anorganische Säuren können beispielsweise Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure oder Phosphorsäure verwendet werden. Die Konzentration an anorganischen Säuren in dem Mittel sollte bei einem sauer eingestellten Mittel zwischen 1 Gew.% und 40 Gew.%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.% und 30 Gew.% betragen.

Sofern keine weiteren Wirksubstanzen in dem Mittel enthalten sind, sollte der Mindestgehalt an Säuren (organisch und/oder anorganisch) in dem Mittel bei wenigstens 10 Gew.% liegen.

Der pH-Wert einer 1 % Lösung des Mittels mit einer Säure sollte pH 2 oder weniger, vorzugsweise höchstens pH 1,5 und besonders bevorzugt höchstens pH 1 betragen.

Bevorzugt ist der Einsatz von festen wasserfreien Säuren wie Sulfaminsäure.

Säuren und Bleichmittel als Wirksubstanz

In einer weiteren Variante umfasst das Mittel als Wirksubstanz zusätzlich zu der wenigstens einen Säure wenigstens ein oxidierendes Mittel.

Eine solche Variante eignet sich zur Entfernung von Flecken aus Rost, Blut, Schweiß und oxidierbaren Substanzen.

Für ein saures, oxidierendes Mittel kann Phosphorsäure mit H_2O_2 (stabilisiert) eingesetzt werden. Der Anteil an H_2O_2 (absolut) sollte in dem Mittel vorzugsweise zwischen 2 Gew.% und 5 Gew. % betragen.

Alkalien als Wirksubstanz

Zur Entfernung von Harzflecken, beispielsweise von Rauchgasharzen, eignet sich ein Mittel, das einen hohen Anteil an Alkalien umfasst.

Als Alkalien können beispielsweise Oxide und Hydroxide von Alkali- und Erdalkalimetallen wie NaOH, KOH oder MgO oder Na_2O , bevorzugt als Feststoff oder als Prills, eingesetzt werden.

Zur Entfernung von Harzflecken oder ölhaltigen Flecken, insbesondere an harten Oberflächen, kann der Anteil an Alkalien in dem Mittel 50 Gew.% und mehr, vorzugsweise wenigstens 60 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 70 Gew.% betragen.

Der pH-Wert einer 1 % Lösung eines alkalisch eingestellten Mittels sollte wenigstens pH 9, vorzugsweise wenigstens pH 10 und besonders bevorzugt wenigstens pH 11 betragen.

Alkalien und hydrophobe Lösemittel als Wirksubstanz

Zur Entfernung von fetthaltigen Flecken wie Schuhcreme oder Schokolade, insbesondere von empfindlichen weichen Oberflächen wie Textilien, eignet sich ein Mittel, das als Wirksubstanz Alkalien und freie hydrophobe organische Lösemittel umfasst. Die Alkalien dienen dazu, die Fasern zu quellen. Alkalien und hydrophobe Lösemittel dienen dazu, die fettlöslichen Verunreinigungen zu lösen und /oder chemisch zu modifizieren, z.B. durch Esterspaltung.

Nachdem in manchen Varianten des erfindungsgemäßen Mittels der Haftvermittler in einem hydrophoben Lösemittel wie einem Mineralöl vergelt ist (z.B. als Versagel 1600) und der Teil des Mineralöls, der für die Gelbildung erforderlich ist, nicht als hydrophobes Lösemittel zur Verfügung steht, kann das Lösen von fettlöslichen Substanzen in der Rezep-

tur nur durch „freie“, d.h. nicht zur Gelbildung erforderliche Lösemittel, erfolgen.

In einer bevorzugten Variante werden deshalb zu dem die zur Gelbildung erforderlichen Mineralöle enthaltenden Versagel in das Mittel noch zusätzliche hydrophobe Lösemittel wie beispielsweise Terpene in einem Anteil – je nach dem zu entfernenden Fleck – von wenigstens 10 Gew.% und vorzugsweise bis zu 40 Gew.% gegeben. In solch einem Mittel liegt der Anteil an Alkalien wenigstens bei 2 Gew.%.

Die freien hydrophoben Lösemittel bewirken bereits beim Auftragen des Mittels auf den Fleck ein Anlösen der ölhaltigen Verschmutzung.

Alkalien und Bleichmittel als Wirksubstanz

In einer weiteren Variante kann das erfindungsgemäße Mittel als Wirksubstanz Alkalien und Bleichmittel umfassen. Bei dieser Variante werden dem zuvor beschriebenen Mittel mit Alkalien als Wirksubstanz zusätzlich noch Bleichmittel zugesetzt, die im Alkalischen stabil sind, wie beispielsweise Chlor freisetzende Bleichmittel wie Cyanurate oder Chlorbleichen, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,01 Gew.% bis 1 Gew.%.

Solch ein Mittel eignet sich zur Entfernung von Flecken aus Geweben, die chlorstabil sind, vorzugsweise von ungefärbten Fasern.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zudem Lösevermittler umfassen, um das Emulgieren über Phasengrenzen zu erleichtern. Als Lösevermittler können beispielsweise Glykolether oder Natriumcumolsulfonat eingesetzt werden, vorzugsweise in einer Konzentration zwischen 1 Gew.% und 40 Gew.%.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Mittel auch Feuchthaltemittel umfassen. Vorzugsweise werden Polyalkohole wie z. B. Glycerin oder Glykol eingesetzt.

Weiterhin können dem erfindungsgemäßen Mittel (Co)-Verdicker zugegeben werden, um die Plastizität des Mittels zu erhöhen. Als (Co)-

Verdicker können beispielsweise Bentonite, Pulvertenside, Xanthane, Polybutadienkautschuke, Polyisopropene, Block-Copolymere, die verknüpfte Oligomere bestehend aus Oligo- oder Polyethylenoxid und/oder Oligo- oder Propylenoxid und/oder Oligo- oder Polybutylenoxid umfassen sowie Arylethoxylate oder Alkyl-Aryl-Ethoxylate verwendet werden. Auch die polymeren Naturstoffe wie die Lignine oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze können als (Co)-Verdicker verwendet werden.

Sequestriermittel wie Natriumdiphosphonat, die beispielsweise zur Entfernung von Teeflecken nützlich sind, können dem Mittel ebenfalls zugegeben werden. Auch Dispergiermittel, die beispielsweise Ca- oder Mg-Salze in der Waschflotte in der Schwebe halten, können in dem Mittel als Bestandteil enthalten sein. Zudem kann das Mittel auch Komplexbildner wie beispielsweise Phosphonate oder EDTA umfassen.

Weiterhin können dem erfindungsgemäßen Mittel Hydrophobierer wie beispielsweise Aerosil, insbesondere durchmethyliertes Aerosil (Fa. Carbot Carbon) als Füllstoffe zugegeben werden.

Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Mittel – falls gewünscht – auch Farb-, Duftstoffe sowie Enzyme (Amylasen, Lipasen, Proteasen, Cellulasen und Peroxidasen) umfassen.

Um unangenehme Gerüche zu binden kann das Mittel weiterhin Geruchsbinder (malodor counteractants), die vorzugsweise den Duftstoffen zugegeben werden, enthalten. Solche Geruchsbinder sind beispielsweise in der US 7,288,507 B2 beschrieben.

Die Viskosität des Mittels kann je nach gewünschtem Anwendungszweck und der Art der Applikation eingestellt werden.

Die Viskosität des Mittels sollte einerseits so nieder sein, dass das Mittel den zu behandelnden Fleck wirksam benetzen kann. Andererseits sollte die Viskosität des Mittels wiederum so hoch sein, dass es von dem zu behandelnden Fleck oder der Verunreinigung nicht wieder „davonläuft“ und sich die aufgetragene Menge dosieren lässt.

Die Mittel können je nach Einsatzzweck dünn- bis zähviskos sein, je nachdem, auf welcher Art von Oberfläche oder Gewebe sie aufgebracht werden und über eine längere Zeit haften sollen.

Das erfindungsgemäße Mittel ist vorzugsweise pastös. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist das Mittel eine Viskosität von wenigstens 30 Pa*s, insbesondere wenigstens 100 Pa*s, gemessen mit einem Haake Viskosimeter, System Platte/Platte, Plattendurchmesser 10 mm, mit einem Schergefälle von 2,62 s⁻¹ und 20 °C auf. Eine solche Paste lässt sich beispielsweise mittels einer Bürste oder eines Spachtels auf die zu behandelnde Oberfläche aufstreichen, wo sie anhaftet.

Der erfindungsgemäße Fleckentferner wird auf die zu reinigende Stelle des zu behandelnden Gegenstands, insbesondere der Textilien, auf dem Fleck oder im Achselbereich mit Pinsel oder Bürste aufgebracht. Der Fleckentferner haftet und setzt in Anwesenheit von Wasser dann langsam in der alkalischen Waschlauge die Wirkstoffe frei, die den Fleck nach und nach auflösen.

Im Falle des sauren Fleckentferners für den Achselbereich von Textilien wird der Rückstand aus schwerlöslichen Aluminiumsalzen in Anwesenheit von Wasser langsam durch die freigesetzte Säure zersetzt, ohne die Textilfaser anzugreifen. Hierbei ist das lokale Medium um den Fleck sauer, der gesamte Rest der Textilien jedoch in einer alkalischen Lösung.

Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich allgemein zur Entfernung von Flecken aus Textilien pflanzlichen, tierischen oder synthetischen Ursprungs. Insbesondere eignet sich das Mittel zur Entfernung von Ablagerungen aus Deodorant mit Schweiß auf Baumwolltextilien.

Bei der Entfernung von Flecken aus Textilien wird der erfindungsgemäße Fleckentferner zunächst auf den zu entfernenden Fleck aufgebracht, wo er haftet.

Anschließend wird der aufgebrachte Fleckentferner wieder entfernt, beispielsweise, indem das behandelte Kleidungsstück nach einer gewissen Einwirkzeit von wenigstens einer Minute in der Waschmaschine oder aber auch von Hand gewaschen wird.

Durch das Waschen wird die wasserlösliche Wirksubstanz, d.h. die Alkalien oder das Bleichmittel, lokal in der Umgebung des Flecks freigesetzt und der Fleck entfernt. Auf das restliche „unbefleckte“ insbesondere textile Material wirkt überwiegend die Waschlauge oder – sofern kein Waschen in der Waschmaschine mit einem Waschmittel erfolgt – Wasser ein.

Nachdem der Wirkstoff, soweit wasserlöslich, wie Säuren, Alkalien oder Bleichmittel, erst im Kontakt mit Wasser aus dem Mittel freigesetzt werden, ist – im Vergleich zu den bislang bekannten Mitteln – eine Schädigung des Gewebes dadurch, dass der Fleckentferner aufgetragen, dann aber nicht innerhalb der erforderlichen Zeit wieder abgespült wird, nahezu ausgeschlossen.

Durch den Kontakt mit Wasser wird der Fleckentferner, auch infolge der in dem Mittel enthaltenen Tenside, wieder vollständig von der Oberfläche entfernt.

Neben der Entfernung von Schweißflecken lässt sich das erfindungsgemäße Mittel auch zur Entfernung von Blut-, Rost- und Eisenflecken oder anderen säurelöslichen Flecken einsetzen.

In einer Variante mit wenigstens 5 Gew.% einer Säure und/oder wenigstens 1 Gew.% eines Biozid als Wirksubstanz lässt sich das erfindungsgemäße Mittel auch zur Entfernung von Moos und anderen Ablagerungen, beispielsweise auf Steinen, einsetzen.

Als Biozid kann beispielsweise Benzalkoniumchlorid, Bronopol, Glutaraldehyd, Formaldehyd, Triazin, Dibromnitrilpropionamid, Perbutryn, IPBC, OIT und Diuron eingesetzt werden.

In einer Variante mit der Alkalie Ammoniumhydroxid oder verdünnten organischen oder anorganischen Säuren kann das Mittel auch zur Entfernung von Verunreinigungen von Kupfer oder anderen Metallen auf harten Oberflächen wie beispielsweise von Platinen verwendet werden.

Der erfindungsgemäße Fleckentferner wird vorzugsweise bei Raumtemperatur auf den zu behandelnden Gegenstand aufgetragen und anschließend mit kaltem oder warmem Wasser wieder abgespült.

Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich insbesondere zur einmaligen Anwendung zur Entfernung von Flecken und Verunreinigungen, wobei das gesamte Mittel nach der Applikation anschließend mit Wasser wieder entfernt wird.

Um wasserlösliche Wirkstoffe in dem Mittel gegen eine vorzeitige Zersetzung zu schützen und zu gewährleisten, dass die Wirkstoffe in dem Mittel, soweit wasserlöslich, erst beim Waschen oder Überspülen mit Wasser freigesetzt werden, sollte das Mittel vorzugsweise wasserfrei sein oder aber einen Wasseranteil von höchstens 5 Gew.% und besonders bevorzugt höchstens 1 Gew. % aufweisen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Nachfolgend sind eine Rahmenrezeptur und eine Beispielrezeptur für ein saures erfindungsgemäßes Mittel dargestellt, das beispielsweise zur Entfernung von Flecken auf Textilien im Achselbereich dienen kann.

I. Rahmenrezeptur für ein sauer eingestelltes Mittel

	Bereich	bevorzugter Bereich
Polymer (ggfs. in Mineralöl gelöst)	0,5 bis 50 % (bezogen auf das Polymer)	15 bis 20 % Versagel (d.h. Styrol-Copolymer, gelöst in Mineralöl)
Tenside	5 bis 60 %	10 bis 50 %

Lösevermittler	0 bis 30 %	10 bis 20 %
Säure(n)	10 bis 50 %	20 bis 40 %
Feuchthaltemittel	0 bis 30 %	bis 15 %

II. Rezeptur eines sauren Mittels zu Entfernung von Flecken im Achselbereich („Armpit-Cleaner“)

Das auf der nachfolgenden Rezeptur basierende Mittel wird im Folgenden als „Armpit-Cleaner“ bezeichnet:

Versagel 1600 (Styrol-Copolymer gelöst in Mineralöl)	15 %
Tenside Lutensol A05 (C13/C15-Oxoalkoholethoxylat / 5 EO, BASF) Lutensol A08 (C13/C15-Oxoalkoholethoxylat / 8 EO, BASF) Texapon SPN 70 (Natriumlaurylethersulfat, Cognis)	5 % 15 % 5 %
Lösevermittler Eltesol SCS93 (Cumolsulfonat, Na-Salz, Rhodia)	15 %
Säure Amidosulfonsäure Phosphorsäure (85 %)	30 % 5 %
Glycerin	10 %

III. Versuche zur Wirksamkeit der Entfernung von Flecken im Achselbereich

Der Armpit-Cleaner gemäß der obigen Rezeptur II wurde auf Flecken eines blauen mehrfach getragenen T-Shirts im Achselbereich aufgetra-

gen. Auf den benachbarten Fleck im Achselbereich wurde Dr. Beckmann's Fleckenteufel "Rost & Deo" nach Anweisung aufgetragen.

Die Waschbedingungen waren wie folgt: 55 g Waschpulver auf 4,5 kg Wäsche, Flottenverhältnis 1:5, Waschtemperatur 40 °C, 250 mg/cm² Armpit-Cleaner, Einwirkdauer 60 Minuten, Waschdauer 30 Minuten, Auswaschdauer 3 x 30 Sekunden, kalt.

Figur 1 zeigt das Ausgangsmaterial mit den Flecken im Achselbereich und das Ergebnis nach Entfernung des Flecks dem erfindungsgemäßen Armpit-Cleaner und mit Dr. Beckmanns Fleckenteufel.

Mit dem erfindungsgemäßen Armpit-Cleaner wird der Fleck im Achselbereich vollständig entfernt, wohingegen bei der Behandlung des Flecks mit Dr. Beckmann's Fleckenteufel deutlich sichtbare Flecken im Achselbereich verbleiben.

IV. Untersuchung etwaiger Qualitätsverluste verschiedener Gewebe durch den Armpit-Cleaner gemäß Versuch II

Das Deutsche Textilforschungsinstitut Nord-West (Krefeld) hat die Wirkung des Mittels zur Entfernung von Flecken im Achselbereich aus Versuch II auf den nachfolgenden Geweben untersucht:

a) Untersuchte Gewebe

PM	Probenkennzeichnung	Material (%)	Farbton
1	Baumwolle Seidenglanz (4000361010017)	CO (100)	weiß
2	Baumwolle Seidenglanz (4000364014404)	CO (100)	grün
3	Baumwolle leicht (2000000059396)	PES/CO (65/35)	weiß
4	Baumwolle leicht (2000000059488)	PES/CO (65/35)	gelb
5	Bekleidungsstoff Stretch (2000000061764)	PES/CV/EL (65/32/3)	weiß
6	Bekleidungsstoff Stretch (2000000061757)	PES/CV/EL (65/32/3)	kirsch
7	Microfaser Peach (2000000032051)	PES (100)	weiß
8	Microfaser Peach (2000000062099)	PES (100)	rot
9	Lycra Tanzkleiderstoff (4000302010017)	PA/EL (80/20)	weiß
10	Lycra Tanzkleiderstoff (4000302011403)	PA/EL (80/20)	orange

PM = Nummer des Prüfmateri als;

Bezugsquelle der untersuchten Gewebe: www.Stoff4you.de

CA = Acetat, CO = Baumwolle, PA = Polyamid, PAN = Polyacryl, PES = Polyester, WO = Wolle,
CV = Viskose, EL = Lycra; * optisch aufgehellt,

Im Rahmen der Untersuchungen wurden auf jede Probe mittels eines Rakels ca. 50 mg/cm² des Armpit-Cleaners gemäß Rezeptur II aufgebracht.

b) Prüfverfahren für die Bestimmung der Farbechtheit:

Die Bestimmung der Farbechtheit bei der Haushaltswäsche und der gewerblichen Wäsche erfolgte nach DIN EN ISO 105-C06 (Linitest plus), A1S, 40°C, mit Stahlkugeln, Ausgabedatum: 2010-08, Mehrfaser-Begleitgewebe Typ "DW" und ECE-Waschmittel mit Phosphat

Bewertung: Echtheitszahl -1- (schlecht) bis -5- (gut)

c) Für die unbehandelten Gewebeproben ergaben sich folgende Ergebnisse:

PM	Änderung der Farbe	Anbluten von					
		WO	PAN	PES	PA	CO	CA
1	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
2	4-5	-5-	-5-	-5-	-5-	-3-	-5-
3	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	4-5*	-5-
4	-5-	-5-	-5-	-5-	-4-	-5-	4-5
5	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
6	-5-	-3-	4-5	-3-	-3-	-3-	-3-
7	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
8	-5-	4-5	-5-	4-5	3-4	4-5	4-5
9	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
10	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-

Tabelle 1

CA = Acetat, CO = Baumwolle, PA = Polyamid, PAN = Polyacryl, PES = Polyester, WO = Wolle,

* optisch aufgehellt

d) Für die Gewebeproben mit Armpit-Cleaner (Einwirkung der Paste: 50 mg/cm² und 60 Minuten) ergaben sich folgende Ergebnisse:

PM	Änderung der Farbe	Anbluten von					
		WO	PAN	PES	PA	CO	CA
1	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
2	4-5	-4-	4-5	4-5	-3-	-3-	4-5
3	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	4-5*	-5-
4	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	4-5	-5-
5	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
6	-5-	-2-	-4-	-3-	-2-	-2-	-3-
7	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
8	-5-	4-5	-5-	4-5	4-5	4-5	4-5
9	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-
10	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-	-5-

Tabelle 2

CA = Acetat, CO = Baumwolle, PA = Polyamid, PAN = Polyacryl, PES = Polyester, WO = Wolle,

* optisch aufgehellt

V. Waschversuch in Haushaltswaschmaschine

In einer Haushaltswaschmaschine wurde in Anlehnung an DIN EN ISO 6330 das jeweilige Prüfmaterial gewaschen, einerseits unbehandelt, ohne Paste und andererseits mit Armpit-Cleaner. Hierzu wurde 50mg/cm² der Armpit-Cleaner-Paste mittig in einem Steifen von ca. 3 cm Breite mittels Rakel aufgetragen und wirkten 60 Minuten ein.

Die Wäsche erfolgte bei einer
 Washtemperatur von 40°C, Normalwäsche,
 Waschmittel: Feinwaschmittel,
 Beladung: 2 kg,
 Waschmaschinentyp: Miele „Gala Grande“.

Um eine Kontamination durch ein anderes Prüfmaterial zu verhindern, wurde jedes Prüfmaterial separat gewaschen. Die so erhaltenen Proben wurden den weiteren Prüfungen zugrunde gelegt.

Die Bestimmung der Zugeigenschaften der textilen Flächengebilde erfolgte nach DIN EN ISO 13934-1, Bestimmung der Höchstzugkraft und Höchstzugkraft-Dehnung mit dem Streifen-Zugversuch, Ausgabedatum: 1999-04 mit Einspannlänge 200 mm, Streifenbreite: 50 mm, Prüfungsschwindigkeit (Kette) 100 mm/min, Prüfungsschwindigkeit (Schuss): 100 mm/min, Vorspannkraft 2 N.

Zustand der Probe: angeglichen, Normklima: 20 °C, 65 % relative Luftfeuchte

Anzahl der Messproben: je Richtung 3

a) Original - Blindprobe:

PM	Warenrichtung	Höchstzugkraft [N]	Höchstzugkraftdehnung [%]
2	Kette	415 ± 9,04	7,5 ± 0,2
	Schuss	447 ± 7,52	20,8 ± 0,2
4	Kette	934 ± 30,8	21,4 ± 0,1
	Schuss	539 ± 16,2	19,5 ± 0,3
6	Kette	901 ± 22,2	60,0 ± 2,0
	Schuss	647 ± 22,4	58,5 ± 3,0
8	Kette	748 ± 2,3	48,5 ± 2,3
	Schuss	599 ± 4,45	27,2 ± 2,3

Tabelle 3

b) gewaschen:

PM	Warenrichtung	Höchstzugkraft [N]	Höchstzugkraftdehnung [%]
2	Kette	330 ± 19,7	18,8 ± 0,8
	Schuss	326 ± 3,78	26,8 ± 1,0
4	Kette	841 ± 23,4	22,4 ± 0,6

	Schuss	552 ± 15,2	22,6 ± 0,3
6	Kette	1060 ± 27,9	55,2 ± 1,5
	Schuss	989 ± 20,6	92,1 ± 6,1
8	Kette	820 ± 3,94	49,3 ± 1,7
	Schuss	708 ± 11,7	23,4 ± 0,4

Tabelle 4

c) mit Armpit-Cleaner (Einwirkung der Paste: 50mg/cm² und 60 Minuten) und gewaschen:

PM	Warenrichtung	Höchstzugkraft [N]	Höchstzugkraftdehnung [%]
2	Kette	451 ± 24,5	14,7 ± 1,2
	Schuss	445 ± 5,21	21,9 ± 0,3
4	Kette	822 ± 23,0	21,2 ± 1,0
	Schuss	510 ± 11,4	21,3 ± 0,2
6	Kette	1170 ± 30,0	47,4 ± 0,4
	Schuss	1180 ± 5,68	61,0 ± 1,9
8	Kette	844 ± 0,88	47,5 ± 0,8
	Schuss	727 ± 159	22,2 ± 1,2

Tabelle 5

VI. Bestimmung der Zugeigenschaften

Die Bestimmung der Zugeigenschaften der textilen Flächengebilde erfolgt nach DIN EN ISO 13934-2, Bestimmung der Höchstzugkraft mit dem Grab-Zugversuch, Ausgabedatum: 1999-04.

a) Original - Blindprobe

PM	Warenrichtung	Höchstzugkraft [N]	Höchstzugkraftdehnung [%]
10	längs	224 ± 9,73	139,2 ± 1,3
	quer	312 ± 9,62	99,2 ± 2,3

Tabelle 6**b) gewaschen**

PM	Warenrichtung	Höchstzugkraft [N]	Höchstzugkraftdehnung [%]
10	längs	218 ± 10,8	135,1 ± 3,1
	quer	319 ± 7,38	95,4 ± 2,5

Tabelle 7**c) mit Armpit-Cleaner (Einwirkung der Paste: 50mg/cm² und 60 Minuten) und gewaschen:**

PM	Warenrichtung	Höchstzugkraft [N]	Höchstzugkraftdehnung [%]
10	längs	219 ± 13,2	129,0 ± 2,1
	quer	290 ± 19,3	82,8 ± 3,3

Tabelle 8**VII. Auflagerungen und Begleitstoffe**

nach DIN 54278-1, Bestimmung der in organischen Lösemitteln löslichen Substanzen,

Ausgabedatum: 1995-10

Lösemittel: Wasser

Original – Blindprobe:

PM gelöste Substanz [%]

	Einzelwerte		Mittelwert
1	1,23	1,10	1,17
3	0,68	0,72	0,70
5	0,17	0,20	0,19
7	0,17	0,17	0,17
9	0,19	0,17	0,18

Tabelle 9**I) gewaschen:**

PM	gelöste Substanz [%]		
	Einzelwerte		Mittelwert
1	0,32	0,29	0,31
3	0,92	0,79	0,86
5	0,28	0,21	0,24
7	0,14	0,15	0,15
9	0,40	0,27	0,33

Tabelle 10**II) mit PM 11 (Einwirkung der Paste: 50 mg/cm² und 60 Minuten) und gewaschen:**

PM	gelöste Substanz [%]		
	Einzelwerte		Mittelwert
1	0,40	0,47	0,44
3	1,52	1,51	1,52
5	0,29	0,27	0,28
7	0,30	0,28	0,29
9	0,75	0,77	0,76

Tabelle 11

VIII. Ergebnis

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen durch die Behandlung mit Armpit Cleaner konnte weder eine Vergilbung der unterschiedlichen Substrate (PM 1, PM 3, PM 5, PM 7 und PM 9) noch eine Farbtonänderung der gefärbten Proben festgestellt werden. Bei zwei Proben wurde ein stärkeres Anbluten der Begleitgewebe beim Auswaschen des Armpit Cleaners (PM 2 und PM 6) festgestellt (vgl. Tabelle 2).

Zudem konnte keine nennenswerte Beeinträchtigung der Höchstzugkraft der unterschiedlichen Substrate durch den Einsatz von Armpit Cleaner verzeichnet werden (siehe Tabelle 3 bis Tabelle 8).

Das Auswaschvermögen der aufgetragenen Menge Armpit Cleaner durch eine Haushaltswäsche mit dem Programm „Feinwäsche“ bei 40 °C fällt für das Stretch- und das Mikrofasermaterial (PM 5 und PM 7) gut aus. Allerdings wurden bei dem Polyester/Baumwollmaterial (PM 3) und dem Lycramaterial (PM 9) höhere Restauflagen ermittelt, d.h., dass das Auswaschvermögen unter den Versuchsbedingungen etwas geringer ausfällt (siehe Tabellen 9 bis Tabelle 11).

Als Ergebnis ist festzuhalten, dass infolge des Einsatzes von Armpit Cleaner unter den oben genannten Versuchsbedingungen keine Vergilbungen oder Farbtonänderungen der geprüften Textilien aufgetreten sind. Ebenso konnte kein negativer Einfluss auf die Materialfestigkeiten ermittelt werden.

IX. Rezeptur für ein Mittel mit Alkali und hydrophoben Lösemit- teln als Wirksubstanz zur Entfernung von Fett, Wachs und Lippenstift

Die nachfolgende Rezeptur eignet sich insbesondere zur Entfernung der obigen Flecken auf weichen Oberflächen wie Textilien.

	Gew.-%
Versagel M 1600	15

Lutensol TO3 (C13-Oxoalkohol / 3 EO, BASF)	5
Lutensol AO 5 (C13/C15-Oxoalkoholethoxylat / 5 EO, BASF)	5
Lutensol AO 8 (C13/C15-Oxoalkoholethoxylat / 8 EO, BASF)	15
Eltesol SCS 93 (Cumolsulfonat, Na-Salz, Rhodia)	15
Sokalan PA30 CL (Polyacrylat, BASF)	0,5
Orangenterpene	30
Glycerin (85%)	5
NaOH	5
Texapon SPN 70 (Natriumlaurylethersulfat, Cognis)	4,5
Summe	100

Die in dem Mittel enthaltene NaOH wirkt als Fettlöser und bewirkt ein Quellen der Fasern, so dass die Bestandteile besser an die Faser gelangen und von dieser wieder abtransportiert werden können.

Das Gemisch von kurzkettigen, öllöslichen Tensiden (Lutensol T03 und Lutensol AO 5) und längerkettigen wasserlöslichen Tensiden und der Lösevermittler Eltesol führen dazu, dass die Verunreinigung in die wässrige Phase gelangt.

X. Rezeptur für einen sauren bleichenden Fleckentferner, beispielsweise zur Entfernung von Rotweinflecken aus Textilien

Zur Entfernung von Flecken mit oxidativen Bestandteilen wie beispielsweise Farbstoffen kann das folgende saure Mittel eingesetzt werden:

	Gew.-%
Kelzan ASX (Xanthan Gum, Monsanto)	1,86
Eltesol	6,5
Tensopol USP94 (Lauryl C12-C16-Sulfat Na-Salz, Manro)	31,64

Versagel M 1600	40
Natriumperborat	15
TAED	5
Summe	100

Diese Rezeptur umfasst als Bleichmittel Natriumperborat und TAED als Oxidationsaktivator.

XI. Weitere Waschversuche mit den erfindungsgemäßen Mitteln

Um die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Mittel zu überprüfen, wurden weitere Waschversuche mit Material unterschiedlicher Anschmutzungen unter Laborbedingungen sowie durch Wäsche in der Haushaltswaschmaschine durchgeführt und mit Dr. Beckmann's Fleckenteufel verglichen.

Im Folgenden wird auf die Waschergebnisse im Einzelnen eingegangen.

a) Schuhcreme-Flecken

Der Vergleich der Fleckentfernung von Schuhcreme mit dem erfindungsgemäßen Mittel gemäß Rezeptur IX (Alkali mit Terpenen) und Dr. Beckmann's Fleckenteufel „Schmiermittel/Öle“ ist nach einer einmaligen Behandlung in **Figur 2** dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Mittel nach Rezeptur IX eine wenigstens genauso gute Fleckentfernung wie mit Dr. Beckmann's Fleckenteufel erzielt wird, sowohl unter Laborbedingungen als auch bei der Haushaltswäsche.

b) Schokocreme-Flecken

Die Entfernung von Schokocreame-Flecken mit dem erfindungsgemäßen Mittel gemäß Rezeptur IX (Alkali und Terpene) und Dr. Beckmann's Fleckenteufel „Fetthaltiges & Saucen“ ist in **Figur 3** dargestellt. Nach einmaliger Anwendung ist bei dem erfindungsgemäßen Mittel nur noch ein geringer „Schatten“ auszumachen, wohingegen nach Entfernung mit Dr. Beckmann's Fleckenteufel der Fleck noch deutlich erkennbar ist.

c) Rotweinflecken

Figur 4 zeigt die Entfernung von Rotweinflecken mit dem erfindungsgemäßen Mittel gemäß Rezeptur X und zum Vergleich mit Dr. Beckmann's Fleckenteufel „Obst & Getränke“. Die Abbildungen belegen, dass der Fleck mit dem Mittel gemäß Rezeptur X im Vergleich zu Dr. Beckmann's Fleckenteufel bereits bei einer einmaligen Behandlung vollständig entfernt wird.

d) Lippenstiftflecken

Die Entfernung von Lippenstiftflecken ist generell sehr schwierig. Im Vergleich mit Dr. Beckmann's Fleckenteufel „Natur & Kosmetik“ zeigt jedoch das erfindungsgemäße Mittel gemäß Rezeptur IX sichtbar bessere Ergebnisse als der Fleckenteufel (**Figur 5**), unter Laborbedingungen ebenso wie in der Haushaltswäsche.

e) Kurkumaflecken

Bei der Entfernbarkeit von Kurkuma bzw. Curry kommt es mit dem erfindungsgemäßen Fleckentferner gemäß Rezeptur IX bereits nach der ersten Wäsche zu einer weitergehenden Entfernung des Flecks und zu einer besseren Fleckentfernung als mit dem im Vergleich ebenfalls getesteten Dr. Beckmann's Fleckenteufel „Fetthaltiges & Saucen“. Der Vergleichsversuch ist in **Figur 6** dargestellt.

XII. Waschbedingungen

Die erfindungsgemäße Fleckenpaste wird mit dem Spatel gleichmäßig auf den Fleck aufgetragen. Die Einwirkdauer beträgt 15 bis 30 Minuten. Dr. Beckmann's Fleckenteufel wird gemäß Anleitung aufgebracht.

a) Labor: Becherglaswäsche

Unter Laborbedingungen erfolgte die Wäsche wie folgt im Konzentrationsverhältnis: 55 g Waschpulver auf 4,5 kg Wäsche, Flottenverhältnis 1:5, Waschtemperatur 40 °C, Ballastwäsche (BW-Frottee).

Die Waschdauer betrug 30 Minuten und die Auswaschdauer mit kaltem Wasser 3 x 30 Sekunden.

b) Haushaltswäsche

Das Waschverfahren in einer Waschmaschine, Waschprogramm 40 °C ohne Vorwäsche.

SEITE BEABSICHTIGT LEER

Ansprüche

1. Mittel zur Entfernung von Flecken oder Ablagerungen von harten oder weichen Oberflächen, welches Mittel Tenside, einen Haftvermittler und wenigstens eine Wirksubstanz umfasst, wobei der Haftvermittler aus der Gruppe der Alkylstyrol-Copolymere, der Olefinhomopolymere oder Olefinocopolymere von zwei oder mehr Olefinen, wobei die Polymere auch hydriert sein können und der Polyalkylenderivate ausgewählt ist, die Wirksubstanz eine Säure, eine Alkalie, ein Bleichmittel und/oder nicht in einem Gel gebundenes hydrophobes organisches Lösemittel ist und das Mittel entweder wenigstens 10 Gew.% wenigstens einer Säure oder wenigstens 10 Gew.% wenigstens einer Alkalie und/oder wenigstens 5 Gew.% eines Bleichmittels umfasst und/oder wenigstens 10 Gew.% nicht in einem Gel gebundenes hydrophobes organisches Lösemittel umfasst.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylstyrol-Copolymere aus der aus Diblock- oder Triblock-Copolymeren bestehenden Gruppe ausgewählt werden und insbesondere aus der Gruppe der Styrol-Butadien-Styrol-Copolymere (SBS), der Styrol-Isopren-Styrol-Copolymer (SIS), der Styrol-Ethylbutylen-Styrol-Copolymere (S-EB-S), der Styrol-Ethylpropylen-Copolymere (S-EP), der Styrol-Ethylbutylen-Copolymere (S-EB), der Styrol-Butadien-Copolymere (SB) und Styrol-Isopren-Copolymere (SI), wobei die Alkylstyrol-Copolymere auch hydriert oder teilhydriert sein können und die Olefinhomopolymere oder -copolymere aus der Gruppe der Polybutadienkautschuke, Styrol-Butadien-Block- und -copolymere sowie der Polyisopropene und der random (block) polymers, die durch 1,3-Addition von Butadien oder Isopren an Styrol oder alpha-Methylstyrol erhalten werden, der Homopolymere oder Copolymere des Ethylens oder Propylens wie der Ethyl-Propylen-Terpolymere, der natürlichen Kautschuke und der Norbornen-Polymere oder Polydicyclopentadien ausgewählt werden.

3. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert einer 1% Lösung eines Säure enthaltenden Mittels pH 2 oder weniger, vorzugsweise höchstens pH 1,5 und besonders bevorzugt höchstens pH 1 beträgt.
4. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert einer 1% Lösung eines Alkalien enthaltenden Mittels wenigstens pH 9, vorzugsweise wenigstens pH 10 und besonders bevorzugt wenigstens pH 11 beträgt.
5. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Tensidanteil bis zu 80 Gew.%, vorzugsweise 10 Gew.% bis 60 Gew.% und besonders bevorzugt 25 Gew.% bis 45 Gew.%, beträgt.
6. Mittel nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel pastös ist und vorzugsweise eine Viskosität von wenigstens 30 Pa*s, und besonders bevorzugt von wenigstens 100 Pa*s, gemessen mit einem Haake Viskosimeter, System Platte/Platte, Plattendurchmesser 10 mm, mit einem Schergefälle von 2,62 s⁻¹ und 20 °C, aufweist.
7. Verwendung eines Mittels nach einem der vorangegangenen Ansprüche, das wenigstens 10 Gew.% Säure, vorzugsweise wenigstens 20 Gew. % Säure und vorzugsweise wenigstens 30 Gew.% eines Gemisches einer organischen und einer anorganischen Säure umfasst zur Entfernung von Flecken aus Textilien im Achselbereich oder von Flecken von Blut, Rost und auf Verkalkungen aufsitzenden Verschmutzungen.
8. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5 oder 6, das wenigstens 50 Gew.%, vorzugsweise wenigstens 60 Gew.% und besonders bevorzugt wenigstens 70 Gew.% Alkalien umfasst zur Entfernung von Harz, Öl, Ruß oder Fett enthaltenden Ablagerungen von harten Oberflächen und/oder zum Etchen von Oberflächen, insbesondere in der Industrie.

9. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 , 2, 4, 5 oder 6, wobei das Mittel Alkalien und wenigstens 10 Gew.% hydrophobe organische Lösemittel umfasst zur Entfernung von Flecken von Kakao/Schokolade, Schuhcreme, Lippenstift, Kaugummi, Kurkuma oder anderen fett- oder pigmenthaltigen Flecken.
10. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 6, das wenigstens 10 Gew.% Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Peroxoverbindungen, umfasst zur Entfernung von farbigen Flecken, insbesondere von Rotweinflecken.
11. Verwendung eines Mittels zur Entfernung von Moos, wobei das Mittel Tenside, einen Haftvermittler und wenigstens eine Wirksubstanz umfasst,
wobei der Haftvermittler aus der Gruppe der Alkylenstyrol-Copolymere, der Olefinhomopolymere oder Olefincopolymere von zwei oder mehr Olefinen, wobei die Polymere auch hydriert sein können und der Polyalkylenderivate ausgewählt ist,
die Wirksubstanz wenigstens 5 % einer Säure und/oder wenigstens 1 % eines Biozids ist.

SEITE BEABSICHTIGT LEER