(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 1 572 850 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
03.11.2010 Patentblatt 2010/44

(21) Anmeldenummer: **03782393.7**

(22) Anmeldetag: **13.12.2003**

(51) Int Cl.:
C11D 3/12 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2003/014203

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2004/055145 (01.07.2004 Gazette 2004/27)

(54) **REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN**

CLEANER FOR HARD SURFACES

PRODUIT NETTOYANT POUR DES SURFACES DURES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR

(30) Priorität: **17.12.2002 DE 10258831**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.09.2005 Patentblatt 2005/37

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **DREJA, Michael**
  Scottsdale, AZ 85260 (US)
- **NOGLICH, Jürgen**
  40474 Düsseldorf (DE)
- **GUCKENBIEHL, Bernhard**
  50858 Köln (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 1 215 276
DE-A- 4 032 126
DE-A- 10 021 726
DE-A- 19 952 383
US-A- 4 100 093
US-A1- 2002 045 010

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1980-15532C XP002276135 & JP 55 007840 A (SHIN ASAHI KOGYO KK) 21. Januar 1980 (1980-01-21)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1985-207860 XP002276136 & JP 60 133100 A (INOUE KAGAKU KENKYU) 16. Juli 1985 (1985-07-16)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199705 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-048704 XP002276137 & JP 08 302394 A (ISHIHARA YAKUHIN KK) 19. November 1996 (1996-11-19)**
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198520 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1985-119732 XP002276138 & JP 60 060197 A (JOHNSON KK) 6. April 1985 (1985-04-06)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 572 850 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft wäßrige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, die ein kolloidales Silica-Sol enthalten und durch deren Anwendung die negative Ladung der Oberfläche vergrößert wird.

[0002] Die Reinigung harter Oberflächen und insbesondere die Reinigung von Glas hat neben dem hygienischen Aspekt auch eine ästhetische Seite. So ist es wünschenswert, daß eine gereinigte Fläche möglichst schnell und gleichmäßig trocknet, um die Bildung unschöner tropfen- oder streifenförmiger Rückstände ("Nasen") nach Möglichkeit zu vermeiden. Diese können jedoch nicht nur nach der Reinigung, insbesondere bei der Verwendung harten Wassers, entstehen, sondern auch zwischen den Reinigungsvorgängen, wenn die Oberfläche erneut in Kontakt mit Wasser gerät, sog. Regeneffekt. Dies ist beispielsweise in Badezimmern der Fall, vor allem aber bei der Witterung ausgesetzten Oberflächen wie Fenstern etc. Daher ist generell die schnelle Trocknung der Oberflächen erstrebenswert. Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Oberfläche über einen längeren Zeitraum flächig benetzt wird, anstatt daß der Film aufreißt, was ebenfalls zu "Nasen" führt. Die flächige Benetzung mit einem dünnen Film trägt ebenfalls zur schnellen Trocknung bei; zudem werden winzige Schmutzpartikel gleichmäßig verteilt, anstatt in den "Nasen" konzentriert aufzutreten, so daß die Oberfläche optisch sauberer wirkt. Ein weiterer Aspekt, wiederum vor allem bei der Witterung ausgesetzten Flächen, ist die Verringerung der Wiederanschmutzungsneigung gereinigter Flächen, da es für den Verbraucher erstrebenswert ist, einen möglichst langen Zeitraum zwischen zwei Reinigungsvorgängen verstreichen zu lassen, ohne daß die Oberfläche für den Betrachter schmutzig erscheint. Zudem ist auch eine Antibeschlagwirkung wünschenswert, um die Kondensation von Wasser auf der Oberfläche zu minimieren. Um all diesen Vorgaben gerecht zu werden, sollte der Reiniger die zu reinigende Oberfläche dergestalt modifizieren, daß sich das Benetzungsverhalten gegenüber einer unbehandelten Oberfläche verändert, so daß sie weniger schnell verschmutzt und schnell ohne die Bildung von "Nasen" trocknet.

[0003] Die europäische Anmeldung EP 1 215 276 (Clariant) beschreibt Wasch- und Reinigungsmittel, die mikrodisperse silikathaltige Partikel enthalten. Hierbei kann es sich auch um kolloide Kieselsole handeln. Diese Partikel sollen als Oberflächenbeschichtungsmittel wirken und zu einer verbesserten Schmutzablösung bei gleichzeitiger Verringerung der Wiederanschmutzneigung führen. Über eine weitergehende Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit oder über eine Antiregen-/Antibeschlagwirkung wird keine Aussage getroffen.

[0004] Die DE 199 52 383 A1 (Henkel) beschreibt ebenfalls Wasch- und Reinigungsmittel, welche durch die enthaltenen Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm einer zu reinigenden Oberfläche temporär schmutzabweisende Eigenschaften verleihen können. Als Partikel können hierbei unter anderem auch SiO_2-Sole eingesetzt werden. Die nanoskaligen Partikel führen zu einer Erhöhung der Benetzbarkeit der zu reinigenden Substrate. Auch in diesem Fall wird über eine weitergehende Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit ebenso keine Aussage gemacht wie über eine eventuelle Antiregen- oder Antibeschlagwirkung.

[0005] Gegenstand der Offenlegungsschrift DE 100 21 726 A1 (Henkel) ist die Verwendung nanoskaliger Teilchen zur Verbesserung der Schmutzablösung und oder Reduzierung der Wiederanschmutzbarkeit vor allem textiler, aber auch harter Oberflächen. Bei den eingesetzten Teilchen kann es sich wiederum um SiO_2-Sole handeln. Die Partikel bewirken eine Steigerung der Hydrophilie der Oberfläche sowie eine Strukturierung der Oberfläche, wobei letzterer Punkt nicht näher erläutert wird. Weitere Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit werden ebensowenig beschrieben wie eine etwaige Antiregen- oder Antibeschlagwirkung.

[0006] In der Patentanmeldung US 2002/0045010 A1 (Procter & Gamble) werden schließlich Mittel beschrieben, welche ein Nanopartikel-System enthalten und zur Oberflächenmodifikation bei allen harten Oberflächen eingesetzt werden können. Die Oberflächenmodifikation kann unter anderem eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften bewirken: Benetzung, Filmbildung, schnelles Trocknen, gleichmäßiges Trocknen, Schmutzablösung, Selbstreinigung, geringere Fleckenbildung, Reduzierung der Wiederanschmutzbarkeit, saubereres Erscheinungsbild, verbesserter Glanz, usw. Die Oberfläche wird mit dem Mittel ganz oder teilweise beschichtet. Nach dem Trocknen, an der Luft oder durch Heizen etc., und/oder dem Aushärten ist die Oberfläche permanent oder zumindest für einen längeren Zeitraum modifiziert.

[0007] Der Stand der Technik kennt also bereits einige Mittel, die einige der angesprochenen Probleme zu lösen vermögen. Wünschenswert ist es jedoch, mittels eines Reinigungsmittels eine zu reinigende Oberfläche dergestalt zu modifizieren, daß sich zum einen das Netz- und Ablaufverhalten von Wasser derart ändert, daß ein flächiger, schnelltrocknender Film entsteht, der beim Trocknen nicht aufreißt und zur Bildung von "Nasen" neigt. Andererseits soll die Neigung zur Wiederanschmutzung sowie zum Beschlagen gesenkt werden.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Reinigungsmittels für harte Oberflächen, insbesondere Glas, durch welches die zu reinigende Oberfläche flächig benetzt wird und schnell trocknet sowie eine geringe Neigung zum Beschlagen und Wiederanschmutzen zeigt.

[0009] Es wurde gefunden, daß Reinigungsmittel, denen bestimmte kolloidale, nanopartikuläre Silica-Sole zugesetzt werden, eine Veränderung des Strömungspotentials der gereinigten Oberfläche zu negativeren Werten hin bewirken und daß mit solchen Mitteln gereinigte Oberflächen flächig benetzt werden, gleichmäßig ohne die Bildung von "Nasen"

trocknen und weniger schnell beschlagen oder verschmutzen.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, enthaltend ein kolloidales nanopartikuläres Silica-Sol mit einer Partikel größe von 1 bis 100 nm, dadurch gekennzeichnet, daß durch seine Anwendung das Strömungspotential der Oberfläche um -5 bis -50 mV verändert wird und die mittlere Mikrorauhigkeit der Oberfläche um mindestens 5 nm bis maximal 30 nm erhöht wird, verglichen mit einer unbehandelten Oberfläche.

[0011] Durch den Einsatz dieser Reinigungsmittel erfolgt vorzugsweise eine Hydrophilierung der Oberfläche, die zu einer langanhaltenden Benetzbarkeit der Oberfläche als flächiger Film führt. Hierdurch werden die Schmutzpartikel gleichmäßig verteilt und bilden keine "Nasen", so daß das Erscheinungsbild der gereinigten Oberfläche über einen längeren Zeitraum sauber ist. Diese Effekte, wie auch die geringere Wiederanschmutzungsneigung und die Antibeschlagwirkung, sind vorzugsweise über einen längeren Zeitraum nach der Anwendung des Mittels zu beobachten, beispielsweise drei Wochen lang. Dabei wird eine permanente Ausrüstung der Oberfläche jedoch nicht angestrebt. Schließlich soll das zu verwendende Reinigungsmittel den üblichen technischen und auch ästhetischen Anforderungen an ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen genügen; insbesondere soll das Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform transparent sein und sich auch zum Versprühen eignen sowie eine gute Reinigungsleistung aufweisen.

[0012] Kolloidale nanopartikuläre Silica-Sole im Sinne dieser Erfindung sind stabile Dispersionen von amorphem partikulärem Siliciumdioxid SiO_2 mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 100 nm. Vorzugsweise liegen die Teilchengrößen dabei im Bereich 3 bis 50 nm, besonders bevorzugt 4 bis 40 nm. Ein Beispiel für ein Silica-Sol, welches geeignet ist, im Sinne dieser Erfindung eingesetzt zu werden, ist das unter dem Handelsnamen *Bindzil® 30/360* von der Firma *Akzo* erhältliche Silica-Sol mit einer Partikelgröße von 9 nm. Weitere geeignete Silica-Sole sind *Bindzil® 15/500, 30/220, 40/200, 257/360 (Akzo), Nyacol® 215, 830, 1430,* 2034DI sowie *Nyacol® DP5820, DP5480, DP5540* etc. *(Nyacol Products), Levasil® 100/30, 100F/30, 100S/30, 200/30, 200F/30, 300F/30, VP 4038, VP 4055 (H. C. Starck /Bayer)* oder auch *CAB-O-SPERSE® PG 001, PG 002* (wäßrige Dispersionen von *CAB-O-SIL®*, *Cabot), Quartron PL-1, PL-3 (FusoChemical* Co.), *Köstrosol 0830, 1030, 1430 (Chemiewerk Bad Köstritz).*

[0013] Bei den eingesetzten Silica-Solen kann es sich auch um oberflächenmodifiziertes Silica handeln, das mit Natriumaluminat behandelt wurde (Alumina-modifiziertes Silica).

[0014] Jedoch ist nicht jedes kolloidale Silica-Sol als erfindungsgemäßer Zusatz geeignet. Es hat sich gezeigt, daß nur solche Silica-Sole im Sinne der Erfindung einsetzbar sind, deren Anwendung eine Erhöhung der mittleren Mikrorauhigkeit um mindestens 5 nm bis maximal 30 nm und eine Veränderung des Strömungspotentials um mindestens -5 mV bis maximal -50 mV auf der gereinigten Oberfläche bewirkt, jeweils verglichen mit einer unbehandelten Oberfläche. Die Mikrorauhigkeit (microroughness) ist eine dem Fachmann geläufige und durch Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) meßbare Größe. Sie bezeichnet die Abstandsabweichung von einer ideal glatten Oberfläche und wird in µm oder nm gemessen.

[0015] Weiterhin hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die hydrophilierenden Partikel an der Oberfläche derart adsorbiert werden, daß die Oberfläche zu 10 bis 75% bedeckt ist, mithin sollte noch mindestens 25% freie Fläche verbleiben.

[0016] Das erfindungsgemäße Mittel kann weiterhin auch oberflächenaktive Substanzen enthalten. Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Vorzugsweise enthalten die Mittel anionische Tenside. Die Menge an anionischem Tensid liegt üblicherweise nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, beispielsweise 0,5 Gew.-%. Sofern die Mittel nichtionische Tenside enthalten, liegt deren Konzentration üblicherweise nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,3 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel jedoch frei von nichtionischen Tensiden. Als besonders vorteilhaft hat es sich weiterhin erwiesen, wenn der Tensidgehalt insgesamt in der anwendungsfertigen Zusammensetzung nicht mehr als 6 Gew.-% beträgt. Wird das Mittel als Konzentrat zur Verdünnung vor der Anwendung angeboten, so beträgt der Tensidgehalt insgesamt vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

[0017] Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C_8-C_{18}-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C_8-C_{20}-Alkansulfonate, C_8-C_{18}-Monoalkylsulfate, C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C_8-C_{18}-Alkylester. Weiterhin können auch C_8-C_{18}-α-Olefinsulfonate, sulfonierte C_8-C_{18}-Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C_8-C_{22}-Carbonsäureamidethersulfate, C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethercarboxylate, C_8-C_{18}-N-Acyltauride, C_8-C_{18}-N-Sarkosinate und C_8-C_{18}-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen verwendet werden.

[0018] Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

[0019] Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen

sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Fettalkylsulfate und Fettalkyl+2EO-ethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen erwiesen.

[0020] Als nichtionische Tenside sind vor allem C_8-C_{18}-Alkoholpolyglykolether, d.h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxid- (EO) und/oder Propylenoxideinheiten (PO), C_8-C_{18}-Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten. Besonders bevorzugt werden Fettalkoholpolyglykolether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise C_{12-14}-Fettalkohol+4-EO-ether.

[0021] C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel I, $RO-(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e-H$, beschrieben werden, in der R^i für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, *p* für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

[0022] Die C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether der Formel I dann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel I, in der R^i für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, *p* für 0 bis 2 und *e* für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C_{10}-C_{14}-Fettalkohol+1PO+6EO-ether (*p* = 1, *e* = 6) und C_{12}-C_{18}-Fettalkohol+7EO-ether (*p* = 0, *e* = 7) sowie deren Mischungen.

[0023] Es können auch endgruppenverschlossene C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, in denen die freie OH-Gruppe in der Formel I verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel I, in der R^i für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise $C_{12/14}$-Kokosalkylrest, *p* für 0 und *e* für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

[0024] Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel II, $R^{ii}O[G]_x$, in der R^{ii} für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und *x* für eine Zahl von 1 bis 10 stehen. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl *x* in der allgemeinen Formel II gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während *x* in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte *x* = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert *x* für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad *x* von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

[0025] Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{ii} (Formel II) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

[0026] Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{ii} aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

[0027] Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z.B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

[0028] Besonders bevorzugt sind auch Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten, insbesondere Kombinationen von Fettalkylsulfaten und/oder Fettalkoholpolyglykolethersulfaten mit Fettalkoholpolyglykolethern.

[0029] Neben den bisher genannten Tensidtypen kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin auch Kationtenside und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0030] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^v)N^+CH_2COO^-$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10}-C_{18}-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11}-C_{17}-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxy-

methylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%.

[0031] Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii}(R^{viii})(R^{ix})N^+ X^-$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%.

[0032] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel als tensidische Komponenten jedoch nur ein oder mehrere Aniontenside, vorzugsweise C_8-C_{18}-Alkylsulfate und/oder C_8-C_{18}-Alkylethersulfate, und/oder ein oder mehrere nichtionische Tenside.

[0033] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel, beispielsweise niedere Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische verschiedener Alkohole und/oder Etheralkohole, enthalten. Niedere Alkohole im Sinne dieser Erfindung sind dabei geradkettige oder verzweigte C_{1-6}-Alkohole. Die Menge an organischem Lösungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

[0034] Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. Werden Alkohol und Etheralkohol nebeneinander eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 4 : 1. Werden dagegen Gemische zweier verschiedener Etheralkohole, insbesondere Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether, eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 6 und 6 : 1, insbesondere zwischen 1 : 5 und 5 : 1, beispielsweise bei 4 : 1, wobei vorzugsweise der Anteil des Etheralkohols mit weniger C-Atomen der höhere von beiden ist.

[0035] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,75 Gew.-%.

[0036] Alkalische Mittel können neben dem flüchtigen Alkali zusätzlich Carbonsäure enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1 : 0,9 und 1 : 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,7 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,9 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

[0037] Erfindungsgemäße saure Reinigungsmittel können anstelle von flüchtigem Alkali auch Säuren enthalten. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie die bereits genannten Carbonsäuren Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Ameisensäure. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

[0038] Daneben können die erfindungsgemäßen sauren Reinigungsmittel auch geringe Mengen an Basen enthalten. Bevorzugte Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid besonders bevorzugt ist. In den sauren Mitteln werden Basen in Mengen von nicht mehr als 1 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

[0039] Das Mittel weist vorzugsweise eine Viskosität nach *Brookfield* (Modell DV-II+, Spindel 31, Drehfrequenz 20 min^{-1}, 20°C) von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, auf. Zu diesem Zweck kann das Mittel Viskositätsregulatoren enthalten. Die Menge an Viskositätsregulator beträgt üblicherweise bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%.

[0040] Geeignete Viskositätsregulatoren sind beispielsweise organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und

anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

[0041] Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* der *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA):* Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V *Sigma* unter dem Handelsnamen *Polygel®,* z.B. *Polygel® DA,* und von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol®* erhältlich, z.B. *Carbopol® 940* (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol® 941* (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol® 934* (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service:* 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat *(CAS* 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm* & Haas unter den Handelsnamen *Aculyn®* und *Acusol®* sowie von der Firma *Degussa (Goldschmidt)* unter dem Handelsnamen *Tego® Polymer* erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn®* 22, *Aculyn® 28, Aculyn®* 33 (vernetzt), *Acusol® 810, Acusol®* 823 und *Acusol® 830 (CAS* 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C_{10-30}-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopol® ETD* 2623 und *Carbopol® 1382 (INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol® AQUA* 30 (früher *Carbopol® EX 473).* In der internationalen Anmeldung WO 97/38076 ist eine Reihe von der Acrylsäure abgeleiteter Polymere aufgeführt, die geeignete Viskositätsregulatoren darstellen.

[0042] Weitere Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Traganth, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat. Ein besonders bevorzugter Polysaccharidverdicker ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2-15 $\times$ 10^6 produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter den Handelsnamen *Keltrol®* und *Kelzan®* oder auch von der Firma *Rhodia* unter dem Handelsnamen *Rhodopol®* erhältlich ist.

[0043] Als Verdickungsmittel können weiterhin Schichtsilikate eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Laponite®* erhältlichen Magnesium- oder Natrium-Magnesium- Schichtsilikate der Firma *Solvay Alkali,* insbesondere das *Laponite® RD* oder auch *Laponite® RDS,* sowie die Magnesiumsilikate der Firma *Süd-Chemie,* vor allem das *Optigel® SH.*

[0044] Bei der Wahl des geeigneten Viskositätsregulators ist darauf zu achten, daß der transparente Eindruck des Reinigungsmittels erhalten bleibt, d.h. der Einsatz des Verdickungsmittels sollte nicht zur Eintrübung des Mittels führen.

[0045] In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel auch als höherviskose Flüssigkeit formuliert werden. Die Viskosität beträgt dann zwischen 200 und 1000 mPa·s (Brookfield- Viskosimeter DV-II+, small sample adaptor). Der Gehalt an Viskositätsregulator (Verdickungsmittel) kann in diesen Fällen bis zu 2 Gew.-% betragen.

[0046] Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs-und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle, Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe. Weiterhin können zur Oberflächenmodifizierung Polymere, insbesondere Copolymere wie beispielsweise die von der Firma *BASF* erhältlichen *Sokalane®*, etwa das *Sokalan® CP* 9, das Natriumsalz eines Maleinsäure-Olefin-Copolymers, eingesetzt werden.

[0047] Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

[0048] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12. Dabei besitzen Glasreinigerformulierungen und Allzweckreiniger insbesondere einen pH-Wert von 6 bis 11, äußerst bevorzugt von 7 bis 10,5 und Badreiniger insbesondere einen pH-Wert von 2 bis 5, äußerst bevorzugt von 2,5 bis 4,0.

[0049] Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise anwendungsfertig formuliert. Eine Formulierung als vor der Anwendung entsprechend zu verdünnendes Konzentrat ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre ebenfalls möglich, wobei die Inhaltsstoffe dann im oberen Bereich der jeweils angegebenen Mengenbereiche enthalten sind.

[0050] Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels bis zur Blasenfreiheit hergestellt werden.

[0051] Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise zur Glasreinigung eingesetzt, sowohl für Fenster als auch für Spiegel und sonstige Gläser. Sie können aber auch zur Reinigung harter Oberflächen dienen, vor allem bei solchen Oberflächen, die gelegentlich oder häufig mit schmutzigem oder auch sauberem Wasser überspült werden, beispielsweise Duschen, Badewannen und Fußböden in Badezimmern oder auch Küchenoberflächen. Ein weiteres Einsatzgebiet erfindungsgemäßer Mittel sind Klarspüler für Geschirrspülmaschinen. Aber auch textile Oberflächen können durch den Einsatz erfindungsgemäßer Mittel eine Hydrophilierung erfahren. Noch ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Hydrophilierung von Oberflächen im Automobilbereich, sowohl von Autolacken als auch von Autoscheiben. Die erfindungsgemäßen Mittel können selbstverständlich auch für Lacke im Allgemeinen verwendet werden, und auch Metalloberflächen lassen sich mit ihnen hydrophilieren.

Beispiele

[0052] Die erfindungsgemäßen alkalischen Glasreiniger **E1** bis **E3** und das alkalische Vergleichsmittel **V1** sowie die erfindungsgemäßen sauren Badreiniger **E4** bis **E6** und das saure Vergleichsmittel **V2** wurden durch einfaches Zusammenrühren der Komponenten gemäß den Tabellen **1** und **2** hergestellt. **E1** bis **E3** und **E4** bis **E6** enthielten das erfindungsgemäße nanopartikuläre Silica-Sol, während **V1** und **V2** kein Additiv aufwiesen. Sämtliche Mittel waren klar sowie farblos.

[0053] In den Beispielen wurden folgende Rohstoffe eingesetzt:

Fettalkoholsulfat-Natriumsalz:	Natriumlaurylsulfat (Texapon®) LS 35, Cognis)
Fettalkoholethersulfat-Natriumsalz:	Sodium laureth sulfate (Texapon®) N70, Cognis)
Hydroxyethylcellulase:	Natrosol HHBR (Hercules)
Nanopartikuläres Silica-Sol:	alkalische Reiniger: Bindzil® 30/360 (Akzo) saure Reiniger: Bindzil® CAT 80 (Akzo)

Tabelle 1: alkalische Glasreiniger

Zusammensetzung [Gew.-%]	E1	E2	E3	V1
Fettalkoholsulfat-Natriumsalz	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethanol	3	3	3	3
Monoethanolamin	0,5	-	0,2	-
Ammoniak	-	0,3	0,2	0,3
Nanopartikuläres Silica-Sol	0,2	0,2	0,2	-
Parfüm	0,01	0,01	0,01	0,01
Essigsäure	-	0,02	0,05	0,02
Wasser	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100

[0054] Mit diesen Glasreinigern wurden Fensterscheiben gereinigt und anschließend über zwei Wochen der Witterung ausgesetzt. Scheiben, die mit den erfindungsgemäßen Reinigern **E1** bis **E3** behandelt worden waren, zeigten auch nach zwei Wochen bei Benetzung mit Wasser noch die Ausbildung eines spreitenden, flächigen Films. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form feinstverteilter Partikel, so daß die Scheibe optisch sauber wirkt.

[0055] Die mit dem Vergleichsmittel **V1** behandelte Scheibe zeigte dagegen ebenso wie eine unbehandelte Glasscheibe bereits nach zwei Tagen bei Benetzung mit Wasser die Bildung von Tropfen. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form von "Nasen", so daß die Scheibe verschmutzt erschien.

Tabelle 2: saure Badreiniger

Zusammensetzung [Gew.-%]	E4	E5	E6	V2
Fettalkoholsulfat- Natriumsalz	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethanol	3	3	3	3
Zitronensäure	1	1	3	1

(fortgesetzt)

Zusammensetzung [Gew.-%]	E4	E5	E6	V2
EDTA	-	0,2	-	-
Nanopartikuläres Silica-Sol	0,2	0,2	0,2	-
Parfüm	0,01	0,01	0,01	0,01
Natronlauge	-	0,02	0,05	0,02
Wasser	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100

[0056] Mit diesen Reinigern wurden Badezimmerkacheln gereinigt. Danach wurden die Kacheln über zwei Wochen einmal täglich mit Wasser (15°dH) besprüht. Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln **E4** bis **E6** behandelten Kacheln zeigten auch nach zwei Wochen bei Benetzung mit Wasser noch die Ausbildung eines spreitenden, flächigen Films. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form feinstverteilter Partikel, so daß die Kacheln optisch sauber wirkten.

[0057] Die mit dem Vergleichsmittel **V2** behandelten Kacheln zeigten dagegen ebenso wie unbehandelte Kacheln bereits nach zwei Tagen bei Benetzung mit Wasser die Ausbildung von Tropfen. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form von "Nasen", so daß die Kacheln verschmutzt erschienen.

Prüfung von Antibeschlag- und Antiregeneffekt

[0058] Die Glasreiniger **E1** bis **E3** sowie das Vergleichsmittel **V1** wurden anschließend noch auf ihren Antibeschlag- und Antiregeneffekt hin untersucht:

[0059] Zunächst wurden auf einem Spiegel der Größe 30 cm × 60 cm je 2 ml des jeweiligen Mittels mit einem gefalteten Vlies der Gesamtgröße 20 cm × 20 cm (*Chicopee, Duralace 60)* verteilt und praxisgerecht auspoliert. Nach 30 Minuten erfolgte jeweils eine zweite identische Behandlung. Weitere 30 Minuten später wurden jeweils der Antibeschlag- und Antiregeneffekt wie folgt geprüft.

[0060] **Antibeschlageffekt.** Der behandelte Spiegel wurde für 5 Sekunden über eine Schale (28 cm × 50 cm × 4 cm) mit 1,5 l kochendem Wasser gehalten und unmittelbar danach bewertet, ob und ggf. wie stark der Spiegel beschlagen war.

[0061] **Antiregeneffekt.** Mittels einer Pumpsprühflasche wurden innerhalb von etwa 4 Sekunden ca. 10 g Testregen, hergestellt aus Leitungswasser und 8 g/l *wfk*-Teppichpigmentschmutz (55 Gew.-% Kaolin, 43 Gew.-% Quarz, 1,5 Gew.-% Flammruß 101, 0,5 Gew.-% Eisenoxid schwarz; *wfk*-Code *wfk*-09 W) der *wfk*-Testgewebe GmbH (http://www.wfk.de), gleichmäßig auf die vorbehandelte Spiegelfläche aufgesprüht. Bewertet wurde unmittelbar im Anschluß daran Benetzung sowie Tropfenbildung und nach dem Trocknen Schmutzverteilung sowie Fleckenbildung.

[0062] Die Bewertung erfolgte jeweils visuell durch ein Panel von fünf Personen, indem jede Person jeweils den vier Mitteln die Position 1 bis 4 in der Reihenfolge abnehmenden Effektes zuordnete. Der jeweilige Mittelwert ist zusammen mit einer Beurteilung in Tabelle 3 als Note angegeben. Je geringer die Note ist, desto besser war der jeweilige Effekt.

Tabelle 3

Effekt Zusammensetzung	Note	Beurteilung
Antibeschlageffekt		
E1	3	geringe Wirkung
E2	2	guter Schutz vor Beschlagen
E3	1	sehr gute Wirkung
V1	4	kein Antibeschlageffekt
Antiregeneffekt		Gesamteindruck der nassen Scheibe
E1	2,4	gute Benetzung, wenige Tropfen
E2	1,8	sehr gute Benetzung, kaum Tropfen
E3	1,6	sehr gute Benetzung, keine Tropfen

(fortgesetzt)

Antiregeneffekt		Gesamteindruck der nassen Scheibe
V1	4,0	gute Benetzung, reißt schnell auf

Antiregeneffekt		Gesamteindruck der trockenen Scheibe
E1	2,8	etwas bessere Schmutzverteilung als **V1**
E2	1,8	Schmutz gleichmäßig verteilt, kaum Flecken
E3	1,6	Schmutz gleichmäßig verteilt, keine Flecken
V1	4,0	teilweise Flecken und "Ablaufspuren", Schmutz nur im oberen Teil gleichmäßig

[0063] Die Mittel **E1** bis **E3** zeigen im Gegensatz zu **V1** sowohl einen Antiregeneffekt als auch einen Antibeschlageffekt.
[0064] Analog den erfindungsgemäßen. Mittel **E1** bis **E3** wurden weiterhin die Vergleichsmittel **V3** bis **V5** mit dem als Antiregenadditiv bekannten Polymer Poly(natrium-p-styrolsulfonat) gemäß Tabelle 4 auf Basis von **V1** als Rahmenrezeptur hergestellt. Auch diese alkalischen Mittel waren klar sowie farblos.

Tabelle 4

Additiv [Gew.-%]	**V3**	**V4**	**V5**
Poly(natrium-p-styrolsulfonat), 70.000 g/mol	0,1	0,2	0,4

[0065] Wie zuvor beschrieben wurden auch die Mittel **V3** bis **V5** auf einen Antibeschlageffekt hin geprüft.
[0066] Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Mitteln **E1** bis **E3** zeigten die Mittel **V3** bis **V5** jedoch keinen Antibeschlageffekt.

Vergleichsversuche

[0067] Es wurden einige Versuche durchgeführt, um erfindungsgemäß einsetzbare von erfindungsgemäß nicht einsetzbaren Silica-Solen abzugrenzen. Zum einen wurden Mikrorauhigkeiten und Strömungspotentiale sowie Kontaktwinkel (gegenüber Wasser und Ethylenglycol) von mit verschiedenen Additiven behandelten Oberflächen gemessen, weiterhin wurden aber auch Untersuchungen zum Ablaufverhalten und zur Langzeitwirksamkeit durchgeführt. Dabei wurde in jedem Fall eine identische Glasreinigerbasis eingesetzt und die angegebene Menge des jeweiligen Additivs zugesetzt.

1. Oberflächenrauhigkeit (Mikrorauhigkeit)

[0068] Die Oberflächenrauhigkeit auf Mikrometerebene wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM; Nanoscope III) vermessen. Dazu wurde eine weiße Testkachel (Villeroy & Boch WC-Keramik) mit Hilfe von Pril-Lösung und anschließend Ethanol gereinigt, mit einer 1%igen Lösung des jeweiligen Additivs in einer Glasreinigerbasis besprüht und die feuchte Kachel mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Die so behandelte Kachel wurde im AFM vermessen.
[0069] Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

mittlere Mikrorauhigkeit [nm]	**vor Beschichtung**	**nach Beschichtung**
Additiv 1 (Bindzil 30/360)	10	17
Additiv 2 (Bindzil CAT 80)	6	28
Additiv 3* (Nanogate LSraB 0212)	9	12
Additiv 4* (Klebosol 20 H 12)	8	11
Additiv 5* (Klebosol 30 N 12)	6	9
Additiv 6* (Klebosol 30 R 12)	9	10
*nicht erfindungsgemäß		

[0070] Die Erhöhung der Mikrorauhigkeit bewirkt parallel zur Hydrophilierung eine erleichterte Schmutzablösung. Die Mikrorauhigkeit sollte sich demnach um mindestens 5 nm bis maximal 30 nm erhöhen, um den gewünschten Hydrophi-

lierungseffekt zu erzielen. Eine Erhöhung der Rauhigkeit um nur 3 nm ist nicht ausreichend. Bei einer Erhöhung um über 30 nm ist keine Rückstands- und Streifenfreiheit mehr gewährleistet.

2. Strömungspotential

[0071] Das Strömungspotential von behandelten Kacheln wurde mit Hilfe eines EKA-Geräts (Anton Paar ElektroKinetikAnalyser) vermessen. Dazu wurde eine weiße Testkachel (Villeroy & Boch WC-Keramik) mit Hilfe von Pril-Lösung und anschließend Ethanol gereinigt, mit einer 1%igen Lösung des jeweiligen Additivs in einer Glasreinigerbasis besprüht und die feuchte Kachel mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Die so behandelte Kachel wurde im EKA-Gerät bei 200 mbar und mit 0,001 mol KCl als Elektrolyt vermessen.

[0072] Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Strömungspotential [mV]	**nach Beschichtung**
unbeschichtete Kachel	-32
Additiv 1 (Bindzil 30/360)	-61
Additiv 2 (Bindzil CAT 80)	-48
Additiv 3* (Nanogate LSraB 0212)	-23
Additiv 4* (Klebosol 20 H 12)	-34
Additiv 5* (Klebosol 30 N 12)	-36
Additiv 6* (Klebosol 30 R 12)	-28
*nicht erfindungsgemäß	

[0073] Die Veränderung des negativen Strömungspotentials beweist die Hydrophilierung aufgrund des erhöhten Betrags der Oberflächenladung. Das Strömungspotential sollte sich demnach um mindestens -5 mV bis maximal -50 mV verändern, um den gewünschten Hydrophilierungseffekt zu erzielen. Eine Änderung des Strömungspotentials um weniger als -5 mV bewirkt keine ausreichende Hydrophilierung. Bei einer Änderung um über -50 mV ist die Oberflächenenergie so stark erhöht, dass die Tendenz zur Wiederanschmutzung zunimmt. Dies ist z.B. auch bei kolloidalen TiO_2-Partikeln der Fall.

3. Ablaufverhalten

[0074] Eine schwarze Standard-Testkachel (Villeroy & Boch Bad-Keramik, 18x12 cm) wird mit dem jeweiligen Testprodukt besprüht. Die feuchte Kachel wird mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Anschließend wird die Kachel vollständig durch Eintauchen in VE-Wasser benetzt und dann in eine senkrechte Position gebracht. Per Camcorder wird die trocknende Kachel gefilmt. Mit Hilfe einer digitalen Bildverarbeitung wird die trockene Fläche prozentual zur Fläche der Kachel berechnet. Somit lässt sich der zeitliche Verlauf der Trocknung verfolgen.

[0075] Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

	Zeit [min], bis	
	90% Fläche getrocknet sind	**95% Fläche getrocknet sind**
1. (Glasreinigerbasis)	10,8	12,0
2. (Basis mit 0,6 % Bindzil 30/360 + N)	10,0	10,9
3. (Basis mit 2 % Nanogate LSraB 0212)	9,3	9,9
4. (Basis mit 0,6 % Bindzil 30/360)	8,7	9,2
5. (Basis mit 0,3 % Bindzil 30/360)	7,9	8,4
(N = nichtionisches Tensid: Endgruppenverschlossenes Fettalkoholalkoxylat)		

[0076] Das Ablaufverhalten unter Zusatz von Bindzil 30/360 führt bei geringeren Einsatzkonzentrationen zum besten Ergebnis. Die kürzere Abtrockenzeit führt zu einem direkt sichtbaren Vorteil für den Verbraucher.

4. Langzeitwirksamkeit

[0077] Die bereits in der Untersuchung zum Ablaufverhalten eingesetzten verschiedenen Rezepturen werden auf freistehende Fensterflächen von 1x2 m Größe aufgetragen, die der Witterung ausgesetzt werden. Ein Expertenpanel von 5 Personen begutachtet täglich den Sauberkeitseindruck der Scheiben. Es werden Noten von 1 (keine Verschmutzung) bis 6 (starke Verschmutzung) vergeben. Im Laufe der Tage ergibt sich aus den Mittelwerten der Noten eine Aussage über die Haltbarkeit.

Zeit in Tagen	1	2	3	5	10	15	20	25
Rez. 1	1	1,4	1,6	2,2	3,0	4,2	5,2	5,4
Rez. 2	1	1,2	1,4	1,8	2,4	3,6	4,2	4,8
Rez. 3	1	1,2	1,4	2,0	2,6	3,6	4,4	4,8
Rez. 4	1	1,4	1,4	1,6	1,8	3,0	3,8	4,2
Rez. 5	1	1,2	1,6	1,6	2,0	3,2	4,0	4,4

5. Kontaktwinkel

[0078] Der Kontaktwinkel von behandelten Kacheln gegenüber Wasser und Ethylenglycol wurde mit Hilfe der Tropfenkonturanalyse (Kontaktwinkelmessgerät Krüss DSA 10) vermessen. Dazu wurde eine weiße Testkachel (Villeroy & Boch WC-Keramik) mit Hilfe von Pril-Lösung und anschließend Ethanol gereinigt, mit einer 1%igen Lösung des jeweiligen Additivs in einer Glasreinigerbasis besprüht und die feuchte Kachel mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Der Kontaktwinkel von Wasser bzw. Ethylenglycol auf der so behandelte Kachel wurde bestimmt.

[0079] Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Kontaktwinkel [°]	gegen H_2O	gegen Ethylenglycol
unbeschichtete Kachel	33	7
Additiv 1 (Bindzil 30/360)	10	18
Additiv 2 (Bindzil CAT 80)	14	14
Additiv 3 (Nanogate LSraB 0212)	8	11

[0080] Die Absenkung des Kontaktwinkels gegenüber Wasser und die gleichzeitige Erhöhung des Kontaktwinkels gegenüber Ethylenglycol beweist die Hydrophilierung der Oberfläche. Das nicht erfindungsgemäße Nanogate-Additiv 3 erhöht den Kontaktwinkel gegenüber Ethylenglycol nur unzureichend.

[0081] Der Kontaktwinkel sollte sich demnach gegenüber Wasser um mindestens 15° erniedrigen, um den gewünschten Hydrophilierungseffekt zu erzielen. Der Kontaktwinkel gegenüber Ethylenglycol sollte hingegen um mindestens 5° erhöht werden.

[0082] Die Messungen der Mikrorauhigkeit sowie der Strömungspotentiale belegen bereits, daß nicht jedes Silica-Sol zum erfindungsgemäßen Einsatz in Reinigungsmitteln zur Hydrophilierung von Oberflächen geeignet ist. Weiterhin ist ein Bedeckungsgrad der Oberfläche von 10 bis 75% vorteilhaft, d.h. auch nach Adsorption der hydrophilierenden Teilchen sollten noch mindestens 25% freie Oberfläche verbleiben. Das Silica-Sol der Firma Nanogate (Additiv 3, LSraB 0212) erreichte beispielsweise demgegenüber einen Bedeckungsgrad von über 90%. Die Messung der Bedeckung erfolgte mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM; Nanoscope III) und optischer Bildauswertung.

[0083] Ein weiteres Kriterium ist die Einarbeitbarkeit in ein farbloses, durchscheinendes, stabiles Produkt. Einige kommerziell erhältliche Silica-Sole können dieses Kriterium nicht erfüllen. So sind die von Clariant zu beziehenden Klebosol-Typen 30 H 25 und 30 V 25 im Produkt opak sichtbar. Das Klebosol 30 V 50 ist ebenso wie das von Bayer erhältliche Baykisol 30 ein weißes Slurry, welches im Produkt opak sichtbar ist und keine stabile Formulierung erlaubt. Die in der bereits in der Einleitung genannten Schrift EP 1 215 276 eingesetzten kolloidalen Silica-Sole sind daher für den erfindungsgemäßen Einsatz nicht geeignet. Gleiches gilt für das in der ebenfalls zitierten deutschen Anmeldung DE 100 21 726 eingesetzte Silica-Sol von Merck, welches dem Syton HT-50 von DuPont entspricht: Auch dieses kolloidale Silica mit einer Partikelgröße von 40 nm ist im Produkt opak sichtbar.

[0084] Erfindungsgemäß sind auch die drei folgenden Beispiele für vor der Anwendung zu verdünnende Konzentrate. Dabei ist das Mittel vorzugsweise im Verhältnis 1 : 1 bis 1: 100 mit Wasser zu verdünnen; besonders bevorzugt ist eine Verdünnung im Verhältnis 1 : 10.

Tabelle 5: Glasreiniger-Konzentrat

Zusammensetzung [Gew.-%]	E7	E8	E9
Fettalkoholsulfat	8,00	8,00	8,00
Fettalkoholethersulfat	2,00	2,00	2,00
Hydroxyethylcellulose	0,30	0,30	0,30
Natriumhydroxid 45%	0,05	0,05	0,05
Farbstoff	0,008	0,008	0,008
Parfum	0,070	0,070	0,070
Ethanol	5,00	5,00	5,00
Nanopart. Silica-Sol 30%	3,0	2,0	1,0
Wasser, demin.	81,57	82,57	83,57
pH	10,5	10,5	10,5
Viskosität [mPas]	150	150	150

Patentansprüche

1. Transparentes Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, enthaltend ein nanopartikuläres kolloidales Silica-Sol mit einer Partikelgröße von 1 bis 100 nm, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch seine Anwendung das Strömungspotential der Oberfläche, gemessen mit einem EKA-Gerät (Anton Paar ElektroKinetikAnalyser) bei 200 mbar und mit 0,001 mol KCl als Elektrolyt, um -5 bis -50 mV verändert und die mittlere Mikrorauhigkeit der Oberfläche, gemessen mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM; Nanoscope III), um mindestens 5 nm bis maximal 30 nm erhöht wird, verglichen mit einer unbehandelten Oberfläche.

2. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silica-Sol vorzugsweise eine Partikelgröße von 3 bis 50 nm, insbesondere 4 bis 40 nm, beispielsweise 9 nm aufweist.

3. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch seine Anwendung die Oberfläche hydrophiliert wird.

4. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein verbessertes Schmutzablöseverhalten und/oder eine geringere Wiederanschmutzung bewirkt.

5. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine schnelle und gleichmäßige Trocknung einer Oberfläche nach erneuter Beregnung bewirkt.

6. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Antibeschlagwirkung und einen Antiregeneffekt aufweist.

7. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.

8. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein oder mehrere anionische Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_{8-18}-Alkylbenzolsulfonate, C_{8-20}-Alkansulfonate, C_{8-18}-Fettalkoholsulfate, C_{8-18}-Alkylpolyglykolethersulfate, Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C_{8-18}-Alkylester sowie Gemische derselben, besonders bevorzugt Natriumsalze der Fettalkoholsulfate.

9. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es nichtionische Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_{8-18}-Alkoholpolyglykolether, C_{8-18}-Carbonsäurepolyglykolester, ethoxylierte Fettsäureamide, C_{14-20}-Aminoxide und Alkylpolyglycoside sowie Gemische derselben.

10. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedere Alkohole, Etheralkohole sowie Gemische derselben.

11. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens ein flüchtiges Alkali enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ammoniak, Alkanolamine mit bis zu 9 C-Atomen sowie Gemische derselben.

12. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens eine Carbonsäure enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure sowie Gemische derselben.

13. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen oder mehrere Viskositätsregulatoren enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische natürliche Verdickungsmittel, organische abgewandelte Naturstoffe, organische vollsynthetische Verdickungsmittel und anorganische Verdickungsmittel.

14. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen oder mehrere weitere in Reinigungsmittel übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Farbstoffe, Parfümöle, Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe.

15. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Viskosität von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, aufweist (Brookfield Modell DV-II+, Spindel 31, 20 min^{-1}, 20°C).

16. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen pH-Wert von 2,5 bis 12 besitzt.

17. Verfahren zur Hydrophilierung harter Oberflächen durch Inkontaktbringen der Oberfläche mit einem Mittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 17.

18. Verwendung eines Mittels gemäß den Ansprüchen 1 bis 17 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas.

Claims

1. A transparent cleaning agent for hard surfaces, in particular glass, containing a nanoparticulate colloidal silica sol with a particle size from 1 to 100 nm, **characterized in that** by its application, the flow potential of the surface, measured with an EKA apparatus (Anton Paar ElektroKinetikAnalyser) at 200 mbars and with 0.001 moles of KCl as an electrolyte, is changed by -5 to -50 mV and the average microroughness of the surface, measured by means of a atomic force microscope (AFM; Nanoscope III), is increased by at least 5 nm to a maximum of 30 nm, as compared with an untreated surface.

2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** the silica sol preferably has a particle size from 3 to 50 nm, in particular from 4 to 40 nm, for example 9 nm.

3. The cleaning agent according to any of claims 1 and 2, **characterized in that**, by its application, the surface is hydrophilicized.

4. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it causes improved dirt removal behavior and/or lower future soiling.

5. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it causes fast and uniform drying of a surface after renewed watering.

6. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it has an anti-fogging effect

and an anti-watering effect.

7. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains anionic and/or non-ionic surfactants.

8. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains one or more anionic surfactants, preferably selected from the group comprising C_8-C_{18} alkylbenzenesulfonates, C_8-C_{20} alkanesulfonates, C_8-C_{18} fatty alcohol sulfates, C_8-C_{18} alkylpolyglycolethersulfates, sulfosuccinic acid mono-and di-(C_8-C_{18} alkyl) esters as well as mixtures thereof, more preferably sodium salts of fatty alcohol sulfates.

9. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains non-ionic surfactants, preferably selected from the group comprising C_8-C_{18} alcoholpolyglycolethers, C_8-C_{18} carboxylic acid polyglycol esters, ethoxylated fatty acid amides, C_{14}-C_{20} aminoxides and alkylpolyglycosides as well as mixtures thereof.

10. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains at least one water-soluble organic solvent, preferably selected from the group comprising lower alcohols, ether alcohols, as well as mixtures thereof.

11. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains at least one volatile alkali, preferably selected from the group comprising ammonia, alkanolamines with up to 9 C atoms as well as mixtures thereof.

12. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains at least one carboxylic acid, preferably selected from the group comprising acetic acid, glycolic acid, lactic acid, citric acid, succinic acid, adipic acid, malic acid, tartaric acid, gluconic acid as well as mixtures thereof.

13. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains one or more viscosity regulators, preferably selected from the group comprising organic natural thickeners, organic modified natural substances, organic fully synthetic thickeners and inorganic thickeners.

14. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it contains one or more further customary adjuvants and additives in cleaning agents, preferably selected from the group comprising dyes, perfume oils, preservatives, complexing agents for earth alkaline ions, enzymes, bleaching systems and anti-static substances.

15. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it has a viscosity from 0.1 to 200 mPa.s, in particular 0.5 to 100 mPa.s, most preferably 1 to 60 mPa.s (Brookfield model DV-II+, spindle 31, 20 min^{-1}, 20°C).

16. The cleaning agent according to any of the preceding claims, **characterized in that** it has a pH value from 2.5 to 12.

17. A method for hydrophilicizing hard surfaces by bringing into contact the surface with an agent according to claims 1 to 17.

18. The use of an agent according to claims 1 to 17 for cleaning hard surfaces, in particular glass.

Revendications

1. Agent de nettoyage transparent pour surfaces dures, en particulier le verre, contenant un sol de silice colloïdal nanoparticulaire présentant une grosseur de particules de 1 à 100 nm, **caractérisé en ce que**, par son utilisation, le potentiel d'écoulement de la surface, mesuré avec un appareil EKA (Anton Paar ElektroKinetikAnalyser) à 200 mbars et avec 0,001 mole de KCl comme électrolyte, est modifié de -5 à -50 mV et la microrugosité moyenne de la surface, mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM ; Nanoscope III), est augmentée d'au moins 5 nm à au maximum 30 nm, par rapport à une surface non traitée.

2. Agent de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le sol de silice présente de préférence une grosseur de particules de 3 à 50 nm, en particulier de 4 à 40 nm, par exemple de 9 nm.

3. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** la surface est rendue hydrophile par son utilisation.

4. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il provoque un meilleur comportement de décollement des salissures et/ou une resouillure plus faible.

5. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il provoque un séchage rapide et régulier d'une surface après un nouvel arrosage.

6. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il présente un effet antibuée et un effet anti pluie.

7. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient des agents tensioactifs anioniques et/ou non ioniques.

8. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient un ou plusieurs agents tensioactifs anioniques, de préférence choisis dans le groupe comprenant les C_{8-18}-alkylbenzènesulfonates, les C_{8-20}-alcanesulfonates, les sulfates d'alcools gras en C_{8-18}, les C_{8-18}-alkylpolyglycoléthersulfates, les esters monoalkyliques et dialkyliques en C_{8-18} de l'acide sulfosuccinique ainsi que les mélanges de ceux-ci, de manière particulièrement préférée les sels de sodium des sulfates d'alcools gras.

9. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient des agents tensioactifs non ioniques, de préférence choisis dans le groupe comprenant les polyglycoléthers d'alcools en C_{8-18}, les esters polyglycoliques d'acides carboxyliques en C_{8-18}, les amides d'acides gras éthoxylés, les oxydes d'amines en C_{14-20} et les alkylpolyglycosides ainsi que leurs mélanges.

10. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient au moins un solvant organique soluble dans l'eau, de préférence choisi dans le groupe comprenant les alcools inférieurs, les étheralcools ainsi que leurs mélanges.

11. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient au moins un alcali volatil, de préférence choisi dans le groupe comprenant l'ammoniac, les alcanolamines comprenant jusqu'à 9 atomes de carbone ainsi que leurs mélanges.

12. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient au moins un acide carboxylique, de préférence choisi dans le groupe comprenant l'acide acétique, l'acide glycolique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide malique, l'acide tartrique, l'acide gluconique ainsi que leurs mélanges.

13. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient un ou plusieurs régulateurs de viscosité, de préférence choisis dans le groupe comprenant les épaississants organiques naturels, les substances naturelles organiques modifiées, les épaississants organiques totalement synthétiques et les épaississants inorganiques.

14. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il contient un ou plusieurs autres adjuvants et additifs usuels dans les agents de nettoyage, de préférence choisis dans le groupe comprenant les colorants, les huiles parfumées, les conservateurs, les complexants pour les ions alcalino-terreux, les enzymes, les systèmes de blanchiment et les substances antistatiques.

15. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il présente une viscosité de 0,1 à 200 mPa.s, en particulier de 0,5 à 100 mPa.s, de manière extrêmement préférée de 1 à 60 mPa.s (Brookfield modèle DV-II+, broche 31, 20 min^{-1}, 20°C).

16. Agent de nettoyage selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**il présente un pH de 2,5 à 12.

17. Procédé pour rendre des surfaces dures hydrophiles par la mise en contact de la surface avec un agent selon les revendications 1 à 17.

18. Utilisation d'un agent selon les revendications 1 à 17 pour le nettoyage de surfaces dures, en particulier le verre.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1215276 A, Clariant **[0003] [0083]**
- DE 19952383 A1, Henkel **[0004]**
- DE 10021726 A1, Henkel **[0005]**
- US 20020045010 A1 **[0006]**
- WO 9738076 A **[0041]**
- DE 10021726 **[0083]**