

(19)



(11)

EP 1 781 765 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.10.2010 Patentblatt 2010/43

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05775044.0**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/008681

(22) Anmeldetag: **10.08.2005**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/021322 (02.03.2006 Gazette 2006/09)

(54) **VERWENDUNG EINES REINIGERS MIT FÄKALSCHMUTZ-ABWEISENDEN EIGENSCHAFTEN**

USE OF A CLEANING AGENT EXHIBITING FAECAL STAIN REPELLING PROPERTIES

UTILISATION D'UN AGENT DE NETTOYAGE PRESENTANT DES PROPRIETES DE REPULSION DES SOUILLURES FECALES

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

(30) Priorität: **23.08.2004 DE 102004040848**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.05.2007 Patentblatt 2007/19

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

(72) Erfinder:
• **DREJA, Michael D-50931 Köln (DE)**

- **POETHKOW, Daniela 47809 Krefeld (DE)**
- **FREY, Stefan 67146 Deidesheim (DE)**
- **ZIGANKE, Kerstin 40597 Düsseldorf (DE)**
- **DITZE, Alexander 40591 Düsseldorf (DE)**
- **GIESEN, Brigitte 40625 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-2005/028527 US-A- 4 604 431
US-A- 4 801 388 US-A- 5 549 852

EP 1 781 765 B1

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).

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung mindestens eines polymeranalog taurinmodifizierten Acrylsäurepolymers und/oder -Copolymers und/oder mindestens eines polymeranalog taurinmodifizierten Acrylatpolymers und/oder Copolymers in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen zur Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz.

[0002] Bei der Reinigung einer Spültoilette müssen vor allem Kalk und Urinstein sowie an der Keramik haftende Fäkalreste entfernt werden. Übliche WC-Reinigungsmittel sind häufig sauer formuliert, beispielsweise durch Zusatz organischer Säuren wie Citronensäure oder Sulfaminsäure, so dass sie eine gute Wirksamkeit gegenüber Kalk und Urinstein aufweisen. In der Regel ist auch die Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz gut, wobei allerdings mechanisch, also unter Zuhilfenahme einer Toilettenbürste, auf die WC-Oberfläche eingewirkt werden muß. Dieser mechanische Aufwand erhöht sich noch bei älteren, bereits angetrockneten Anschmutzungen, wobei auch schon feuchter Fäkalschmutz hartnäckig auf keramischen Materialien anhaften kann. Eine über die einmalige Benutzung hinausgehende, längeranhaltende Sauberkeit der Toiletteninnenseite gegenüber neuer Fäkalanschmutzung konnte mit herkömmlichen Reinigern bislang nicht erzielt werden.

[0003] Zur besseren Kalklösung werden Toilettenreinigungsmittel nicht selten nach dem Auftragen längere Zeit, oftmals mehrere Stunden oder gar über Nacht, zum Einwirken auf der Keramik belassen. Dabei sind die Formulierungen in der Regel zur Verbesserung der Haftung an der Keramik verdickt. Beim längeren Einwirken bildet sich dann auf der Oberfläche ein Film, der aufgrund der Produkteinfärbung meist farbig ist und nach dem Eintrocknen nur schwer zu entfernen ist.

[0004] Überraschend wurde nun gefunden, dass sowohl eine leichtere und schnellere Entfernung von Fäkalschmutz als auch ein verbessertes Abspülen des eingetrockneten (farbigen) Reinigungsmittels selbst möglich ist, wenn der Reinigungsmittelformulierung ein polymeranalog mit Taurin (2-Aminoethansulfonsäure) modifiziertes Acrylsäure- oder Acrylat-Polymer oder -Copolymer zugesetzt wird. Reinigungsmittel, die ein solches Polymer enthalten, bilden bei der Anwendung einen haltbaren, dünnen Film auf keramischen Oberflächen, der durch Wasser beim Spülen anquellen kann. Trifft Fäkalschmutz auf den Film, so lässt sich der Schmutz beim nächsten Spülgang ohne nennenswerte mechanische Kraft entfernen. Bei längerer Anwendung der gefärbten Reinigungsformulierungen in Toiletten und anschließendem Antrocknen wird der gebildete farbliche Film leicht und vollständig beim erneuten Spülen entfernt.

[0005] Der Einsatz solcher taurinmodifizierter Acrylpolymeren in Wasch- und Reinigungsmitteln wurde schon beschrieben. So beansprucht WO 97/11144 A1 (BASF) die Verwendung von Polycarbonsäurehalbamiden als Inkrustationsinhibierender Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln. Unter Inkrustationen versteht man dabei die Ablagerung von Metallsalzen auf Textiloberflächen sowie Rohrleitungen usw., die Polycarbonsäurehalbamide sollen durch Umsetzung von Anhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten mit Aminocarbonsäuren, Aminophosphonsäuren und/oder Taurin bzw. Alkyltaurinen erhalten werden.

[0006] Auch in WO 02/44268 A1, WO 02/44224 A2, WO 02/44230 A2 und WO 02/44267 A2 (alle: Clariant) werden ähnliche Polymere und ihr Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln, kosmetischen Mitteln usw. beschrieben. Die Polymere bestehen aus Acryloyldimethyltaurinsäure (2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, AMPS) und weiteren Comonomeren und sollen als Verdickungsmittel dienen.

[0007] Im Stand der Technik wird die Verwendung polymeranalog taurinmodifizierter Acrylsäure- und/oder Acrylatpolymere in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen zur leichteren Entfernung von Fäkalschmutz auf WC-Keramik und zur besseren Abspülbarkeit eingetrockneter Reinigungsmittel nicht beschrieben.

[0008] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt dementsprechend in der Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz und der Abspülbarkeit eingetrockneter Reinigungsmittel von harten Oberflächen, insbesondere WC-Keramik.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung mindestens eines polymeranalog taurinmodifizierten Acrylsäure- und/oder Acrylatpolymers und/oder -Copolymers in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen zur Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz in Spültabletten.

[0010] Durch den Einsatz der taurinmodifizierten Acrylsäure- oder Acrylat(co)polymere weist der durch das Reinigungsmittel auf der WC-Keramik gebildete Film eine schmutzabweisende Wirkung gegenüber Fäkalschmutz auf, so dass dieser - auch ohne zusätzliche mechanische Hilfe durch Einsatz der Toilettenbürste - bei Betätigung der Toilettenspülung leichter entfernt werden kann. Zudem sind auch Reste der Reinigerformulierung nach dem Eintrocknen besser abspülbar.

Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Verwendung sind die homogenere und vollständigere Benetzung des Reinigers bei der Anwendung auf harten Oberflächen sowie die Modifizierung harter Oberflächen während der Reinigungsanwendung durch die Bildung eines sehr dünnen, glänzenden Films, so dass gereinigte Oberflächen vom Verbraucher länger als sauber wahrgenommen werden.

[0011] Die erfindungsgemäße Verwendung kann in einem Verfahren zur Reinigung von WC-Oberflächen erfolgen, bei dem insbesondere Fäkalschmutz leichter entfernt werden kann. Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft daher

ein Verfahren zur Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz in Spültoiletten, bei dem ein Reinigungsmittel, das mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäurepolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäure-Copolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylatpolymer und/oder -copolymer enthält, auf der Oberfläche flächig verteilt wird und entweder nach einer kurzen Einwirkzeit von 2 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocknen gelassen wird.

[0012] Neben den genannten Polymeren kann das erfindungsgemäß verwendete Reinigungsmittel weitere übliche in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen einsetzbare Inhaltsstoffe aufweisen. Hierzu werden insbesondere Tenside, Filmbildner, Verdicker, Säuren, Lösungsmittel, antimikrobielle Wirkstoffe sowie weitere Inhaltsstoffe wie Builderkomponenten, Alkalien, Konservierungsmittel, Enzyme, Hilfsstoffe, Duftstoffe oder Farbstoffe gerechnet.

[0013] Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient* (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, sogenannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook - Seventh Edition* (1997) zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (*Chemical Classes*), beispielsweise *Polymeric Ethers*, und eine oder mehrere Funktionen (*Functions*), beispielsweise *Surfactants - Cleansing Agents*, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

Die Angabe CAS bedeutet, daß es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des *Chemical Abstracts Service* handelt.

Polymere

[0014] Das erfindungsgemäß verwendete Mittel enthält mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäurepolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäure-Copolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylatpolymer und/oder -copolymer. Dieses (Co)Polymer ist erhältlich durch Polymerisation von 2-Sulfoethylacrylamid, ggf. auch Copolymerisation von 2-Sulfoethylacrylamid mit Acrylsäure oder Acrylaten sowie weiteren Monomeren, durch übliche Verfahren; weiterhin ist auch eine nachträgliche Umsetzung einer Polyacrylsäure oder eines Polyacrylats bzw. eines Copolymers derselben mit Taurin möglich. Als Ausgangsstoffe eignen sich dabei beispielsweise die von der Firma BASF angebotenen Sokalan®-Typen, aber auch Polyacrylsäuren und Polyacrylate anderer Hersteller, beispielsweise Carbopol®-Typen von Noveon. Das Molekulargewicht des (Co)Polymers liegt dabei vorzugsweise zwischen 2.000 und 20.000.000, insbesondere zwischen 20.000 und 1.000.000. Der Substitutionsgrad des Acrylsäure- oder Acrylatpolymers oder -Copolymers mit Taurin liegt zwischen 0,01 und 1, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,8. Sofern es sich beim eingesetzten Polymer um ein Copolymer handelt, entsteht dieses durch Copolymerisation von Acrylsäure und/oder Acrylat bzw. von 2-Sulfoethylacrylamid mit einem oder mehreren weiteren Monomeren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, PEG-Acrylate, (poly)alkoxylierte Acrylate, ethylenisch ungesättigte quaternäre Ammoniumverbindungen, insbesondere MAPTAC oder DADMAC, sowie Gemische derselben. Dabei können die Monomere in dem Polymer alternierend, statistisch oder auch blockweise angeordnet sein, jedoch sollte das Copolymer zu mindestens 50 Mol-% aus Acrylsäure- oder Acrylatmonomeren aufgebaut sein. Das taurinmodifizierte Polyacrylsäure- und/oder Polyacrylat-Copolymer kann zudem quervernetzt sein.

[0015] Der Gehalt des erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmittels an taurinmodifiziertem Acrylsäure- und/oder Acrylatpolymer und/oder -Copolymer beträgt vorzugsweise 0,01 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

Tenside

[0016] Das erfindungsgemäß verwendete Mittel kann weiterhin auch oberflächenaktive Substanzen enthalten. Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside.

[0017] Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C₈-C₂₀-Alkansulfonate, C₈-C₁₈-Mono-alkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C₈-C₁₈-Alkylester. Weiterhin können auch C₈-C₁₈- α -Olefinisulfonate, sulfonierte C₈-C₁₈-Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C₈-C₂₂-Carbonsäureamidethersulfate, C₈-C₁₈-Alkylpolyglykolethercarboxylate, C₈-C₁₈-N-Acyltauride, C₈-C₁₈-N-Sarkosinate und C₈-C₁₈-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen verwendet werden.

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.

5 Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Natrium-Fettalkylsulfate und -Fettalkyl+2EO-ethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen erwiesen.

10 **[0018]** Als nichtionische Tenside sind vor allem C₈-C₁₈-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), C₈-C₁₈-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 15 C₈₋₁₈-Fettalkoholpolyglykolether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise C₁₂-Fettalkohol+7-EO-ether, sowie C₈₋₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten eingesetzt.

[0019] Neben den bisher genannten Tensidtypen kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin auch Kationtenside und/oder amphotere Tenside enthalten.

20 **[0020]** Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁱⁱⁱ 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 C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

25 **[0021]** 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-dimethylammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen.

30 **[0022]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel als tensidische Komponenten jedoch nur ein oder mehrere Aniontenside, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate, und/oder ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise C₈₋₁₈-Fettalkoholpolyglykolether mit 2 bis 8 EO und/oder C₈₋₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten.

[0023] Das erfindungsgemäß verwendete Mittel enthält vorzugsweise Tenside in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

35 *Filmbildner*

[0024] Eine weitere bevorzugte Komponente des erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmittels ist ein Filmbildner, der zur besseren Benetzung und zur Oberflächenmodifizierung beiträgt. Hierzu können alle im Stand der Technik in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten filmbildenden Polymere eingesetzt werden, vorzugsweise wird der Filmbildner jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykol, Polyethylenglykol-Derivate sowie Gemische derselben, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 20.000.000, besonders bevorzugt zwischen 5.000 und 200.000. Der Filmbildner wird vorteilhafterweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

45 *Verdicker*

[0025] Um ein längeres Anhaften des Reinigungsmittels an der zu reinigenden Oberfläche zu ermöglichen, kann es weiterhin von Vorteil sein, die Viskosität des Mittels durch Einsatz eines Verdickungsmittels zu vergrößern. Hierzu eignen sich alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Viskositätsregulatoren, zu denen beispielsweise 50 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) zählen.

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 C₁₋₄-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 nichtassoziativen 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 C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-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).

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-methyl-cellulose 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 $2 \cdot 10^6$ bis $15 \cdot 10^6$ 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.

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.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß verwendete Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-% eines Verdickers, vorzugsweise eines Polysaccharidverdickers, beispielsweise Xanthan Gum.

Säuren

[0026] Erfindungsgemäß verwendete Reinigungsmittel können weiterhin zur Verstärkung der Reinigungsleistung gegenüber Kalk und Urinstein eine oder mehrere Säuren enthalten. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die anorganischen Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure und Ameisensäure. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%.

Lösungsmittel

[0027] Eine weitere bevorzugte Komponente erfindungsgemäß verwendeter Mittel sind Lösungsmittel, insbesondere wasserlösliche organische Lösungsmittel. Hierzu zählen beispielsweise niedere Alkohole und/oder Etheralkohole, wobei als niedere Alkohole im Sinne dieser Erfindung geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkohole verstanden werden.

[0028] 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. In einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt. Lösungsmittel können in dem Reinigungsmittel in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise

0,2 bis 15 Gew.-% enthalten sein.

Antimikrobielle Wirkstoffe

[0029] Eine besondere Form der Reinigung stellen die Desinfektion und die Sanitation dar. In einer entsprechenden besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält das Reinigungsmittel daher einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 Gew.-%.

[0030] Die Begriffe Desinfektion, Sanitation, antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung. Während Desinfektion im engeren Sinne der medizinischen Praxis die Abtötung von - theoretisch allen - Infektionskeimen bedeutet, ist unter Sanitation die möglichst weitgehende Eliminierung aller - auch der für den Menschen normalerweise unschädlichen saprophytischen - Keime zu verstehen. Hierbei ist das Ausmaß der Desinfektion bzw. Sanitation von der antimikrobiellen Wirkung des angewendeten Mittels abhängig, die mit abnehmendem Gehalt an antimikrobiellem Wirkstoff bzw. zunehmender Verdünnung des Mittels zur Anwendung abnimmt.

[0031] Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise antimikrobielle Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octanamin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Bevorzugte antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen enthalten eine Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe. Weiterhin können auch antimikrobiell wirksame ätherische Öle eingesetzt werden, die gleichzeitig für eine Beduftung des Reinigungsmittels sorgen. Besonders bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit sowie Gemische derselben.

Weitere Inhaltsstoffe

[0032] Neben den bisher genannten Komponenten kann das erfindungsgemäß verwendete Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, darunter Builderkomponenten, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Alkalien, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Enzyme, Duft- und Farbstoffe. Insgesamt sollten nicht mehr als 30 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

[0033] In den erfindungsgemäß verwendeten Reinigungsmitteln können ggf. wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie in der Regel weniger dazu tendieren, auf harten Oberflächen unlösliche Rückstände zu hinterlassen. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Citronensäure und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

[0034] Geeignete Korrosionsinhibitoren (*INCI*/Corrosion Inhibitors) sind beispielsweise folgende gemäß *INCI*/benannte Substanzen: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dilithium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearimidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

[0035] Komplexbildner (*INCI*/Chelating Agents), auch Sequestriermittel genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metallionen zu komplexieren und inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel, beispielsweise Trübungen, zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.

[0036] Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß *INCI* bezeichneten Komplexbildner: Aminotrimethylene, Phosphonsäure, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, Cyclohexanedi-
 5 Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Di-
 potassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Eti-
 10 dronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin,
 Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetra-
 methylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Potassium
 Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine
 15 Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentame-
 thylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, So-
 dium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium
 Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Te-
 trahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Py-
 20 rophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium
 Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NTA und Trisodium Phosphate.

[0037] In erfindungsgemäß verwendeten Mitteln können weiterhin Alkalien enthalten sein. Als Basen werden in erfin-
 dungsgemäß verwendeten Mitteln vorzugsweise solche aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und
 25 -carbonate, insbesondere Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, eingesetzt. Daneben können aber auch Ammoniak
 und/oder Alkanolamine mit bis zu 9 C-Atomen im Molekül verwendet werden, vorzugsweise die Ethanolamine, insbe-
 30 sondere Monoethanolamin.

[0038] Konservierungsmittel können gleichfalls in erfindungsgemäß verwendeten Mitteln enthalten sein. Als solche
 können im wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

[0039] Erfindungsgemäß können Bleichmittel dem Reinigungsmittel zugesetzt werden. Geeignete Bleichmittel um-
 fassen Peroxide, Persäuren und/oder Perborate, besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid. Natriumhypochlorit ist
 25 dagegen bei sauer formulierten Reinigungsmitteln aufgrund der Freisetzung giftiger Chlorgas-Dämpfe weniger geeignet,
 kann jedoch in alkalisch eingestellten Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Unter Umständen kann neben dem Bleich-
 mittel auch ein Bleichaktivator vonnöten sein.

[0040] Das Mittel kann auch Enzyme enthalten, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder
 Cellulasen. Sie können dem erfindungsgemäß verwendeten Mittel in jeder nach dem Stand der Technik etablierten
 30 Form zugesetzt werden. Hierzu gehören bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln insbesondere Lösungen der Enzyme,
 vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Alternativ können die Enzyme
 verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vor-
 zugsweise natürlichen, Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem
 erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer
 35 Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können
 zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht
 werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranu-
 lation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Auf-
 bringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin können in enzymhaltigen Mitteln Enzymstabilisatoren vorhanden sein, um ein in einem erfindungsgemäßen
 Mittel enthaltenes Enzym vor Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch
 physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung zu schützen. Als Enzymstabilisatoren sind, jeweils in
 Abhängigkeit vom verwendeten Enzym, insbesondere geeignet: Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boron-
 45 säuren oder deren Salze oder Ester, vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa substituierte Phenylboronsäuren
 beziehungsweise deren Salze oder Ester; Peptid-aldehyde (Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus), Aminoalkohole
 wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie
 Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren; endgruppenverschlossene Fettsäureami-
 dalkoxylate; niedere aliphatische Alkohole und vor allem Polyole, beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol
 oder Sorbit; sowie Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker. Weitere geeignete
 50 Stabilisatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt. Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet,
 beispielsweise die Kombination aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat,
 reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat
 mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

[0041] Als weitere Inhaltsstoffe kann das erfindungsgemäß verwendete Mittel schließlich einen oder mehrere Duftstoffe
 und/oder ein oder mehrere Farbstoffe (*INCI* Colorants) enthalten. Als Farbstoffe können dabei sowohl wasserlösliche
 55 als auch öllösliche Farbstoffe verwendet werden, wobei einerseits die Kompatibilität mit weiteren Inhaltsstoffen, bei-
 spielsweise Bleichmitteln, zu beachten ist und andererseits der eingesetzte Farbstoff gegenüber der WC-Keramik auch
 bei längerem Einwirken nicht substantiv wirken sollte. Die Wahl des geeigneten Duftstoffs ist ebenfalls nur durch mögliche

Wechselwirkungen mit den übrigen Reinigungsmittelkomponenten beschränkt.

[0042] Das erfindungsgemäß verwendete Reinigungsmittel kann neben der Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz in Spültoiletten auch zur Modifizierung harter Oberflächen verwendet werden, so dass sich ein dünner, glänzender Film bildet, der zum einen schmutzabweisend wirkt und zum anderen bewirkt, dass die gereinigte Oberfläche vom Verbraucher länger als sauber wahrgenommen wird. Auch kann eine Verbesserung der Abspülbarkeit eingetrockneter Reinigungsmittelreste auf harten Oberflächen, insbesondere von Sanitärkeramik erzielt werden.

[0043] Das erfindungsgemäß verwendete Mittel kann schließlich auch in einem Verfahren zur Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz in Spültoiletten eingesetzt werden. In diesem Verfahren wird ein Reinigungsmittel, das mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäurepolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäure-Copolymer und/oder mindestens eine polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylatpolymer und/oder -copolymer enthält, auf der Oberfläche flächig verteilt und entweder nach einer kurzen Einwirkzeit von 2 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocknen gelassen. Nach Behandlung der Oberfläche auf diese Art und Weise ist Fäkalschmutz leichter, oft ohne Zuhilfenahme mechanischer Hilfsmittel, etwa einer WC-Bürste, zu entfernen. Zudem lassen sich eventuell eingetrocknete Reinigungsmittelreste leichter abspülen.

Ausführungsbeispiele

[0044] Es wurden drei saure WC-Reinigungsmittel **E1** bis **E3** mit unterschiedlichen Anteilen am erfindungsgemäßen taurinmodifizierten Polyacrylat formuliert. Eine Vergleichsformulierung **V1** war dagegen frei von diesem Polymer.

Zusammensetzung [Gew.-%]	E1	E2	E3	V1
Taurinmodifiziertes Polyacrylat ^a	1	3	10	0
C12-Fettalkoholethoxylat+7 EO	3	3	3	3
Octylsulfat	2	2	2	2
Keltrol ASX-T (Xanthan Gum)	0,3	0,3	0,3	0,3
Citronensäure	5	5	5	5
Blaufarbstoff	0,1	0,1	0,1	0,1
Ethanol	3	3	3	3
Parfüm	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
a: Sokalan PA 110 S, Carboxylgruppen zu 50 % polymeranalog modifiziert mit Taurin (= 2-Aminoethansulfonsäure, CAS-Nr. 91105-79-2)				

[0045] Mit dieser Formulierungen wurden Versuche zur Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz und zur Abspülbarkeit durchgeführt. Dabei wurde jeweils zunächst eine handelsübliche Toilette Typ V&B gründlich mit Hilfe einer Toilettenbürste und Ata Scheuermilch gereinigt, gespült und trocknen gelassen.

[0046] Zur Prüfung der Reinigungsleistung wurde anschließend eine der erfindungsgemäß zu verwendenden Toilettenreinigerformulierungen **E1** - **E3** oder die Vergleichsformulierung **V1** aufgebracht, flächig verteilt, 5 min einwirken gelassen und abgespült. Danach wurde ein artifizieller Fäkalschmutz (Gemisch aus bakterieller Biomasse, Ballaststoffen aus pflanzlichem Zellwandmaterial, Glycerin und einer wässrigen Lösung, entsprechend dem Patent DE 103 57 232 B3) aufgebracht, 30 Minuten antrocknen gelassen und abgespült. Während bei Anwendung der nicht erfindungsgemäß verwendbaren

Vergleichsformulierung **V1** noch 80 % des Fäkalschmutzes vorhanden waren, konnten auf mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Mittel **E1** gereinigten Oberflächen mit einem Spülgang bereits 70% des Fäkalschmutzes entfernt werden, nach dem zweiten Spülgang war der Schmutz zu 100% entfernt. Auf mit **E2** und **E3** gereinigten Oberflächen konnte bereits nach einem Spülgang kein Fäkalschmutz mehr festgestellt werden.

[0047] Zur Prüfung der Abspülbarkeit wurde nach der oben beschriebenen Vorreinigung eine der erfindungsgemäß verwendbaren Toilettenreinigerformulierungen **E1** - **E3** oder die Vergleichsformulierung **V1** aufgebracht, flächig verteilt und drei Stunden einwirken gelassen. Danach wurde für alle Formulierungen ein flächiger blauer Film auf der Toiletteninnenwand beobachtet. Nach dem Spülen der Toilette waren im Falle des nicht erfindungsgemäß verwendbaren Reinigers **V1** noch 90 % der ursprünglichen Fläche mit einem sichtbaren blauen Film aus Reinigerformulierung bedeckt, während bei Verwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen **E1**, **E2** und **E3** kein sichtbarer Film mehr vorhanden war.

[0048] Weiterhin wurden drei Beschichtungslösungen E4 bis E6 hergestellt, die ebenfalls das erfindungsgemäße

taurinmodifizierte Polyacrylat enthalten, sowie eine Vergleichslösung **V2**

Zusammensetzung [Gew.-%]	E4	E5	E6	V2
Taurinmodifiziertes Polyacrylat ^a	2	5	5	0
Laurylethersulfat+2EO	3	3		3
APG 220 UPW			3	
PEG 40.000 MW	1			
Citronensäure	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethanol	8	8	8	8
Parfüm	0,05	0,05	0,05	0,05
Wasser	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100	<i>ad</i> 100
a: Sokalan PA 110 S, Carboxylgruppen zu 70 % polymeranalog modifiziert mit Taurin (= 2-Aminoethansulfonsäure, CAS-Nr. 91105-79-2)				

[0049] Auch mit diesen Beschichtungslösungen wurden Versuche zur Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz und zur Abspülbarkeit durchgeführt. Dabei wurde wiederum zunächst eine handelsübliche Toilette Typ V&B gründlich mit Hilfe einer Toilettenbürste und Ata Scheuermilch gereinigt, gespült und trocken gelassen. Anschließend wurde eine der erfindungsgemäß zu verwendenden Toilettenreinigerformulierungen **E4 - E6** oder die Vergleichsformulierung **V2** aufgebracht, flächig verteilt und trocken gelassen. Danach wurde ein artifizieller Fäkalschmutz (Gemisch aus bakterieller Biomasse, Ballaststoffen aus pflanzlichem Zellwandmaterial, Glycerin und einer wässrigen Lösung, entsprechend dem Patent DE 103 57 232 B3 aufgebracht, 30 Minuten antrocknen gelassen und abgespült. Während bei Anwendung der nicht erfindungsgemäß zu verwendenden Vergleichsformulierung **V2** noch 95 % des Fäkalschmutzes vorhanden waren, konnte auf den mit den erfindungsgemäß verwendbaren Mitteln **E4, E5** und **E6** gereinigten Oberflächen kein Fäkalschmutz mehr nachgewiesen werden.

Patentansprüche

- Verwendung mindestens eines polymeranalog taurinmodifizierten Acrylsäurepolymers und/oder mindestens eines polymeranalog taurinmodifizierten Acrylsäure-Copolymers und/oder mindestens eines polymeranalog taurinmodifizierten Acrylatpolymers und/oder Copolymers in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen zur Verbesserung der Entfernbarekeit von Fäkalschmutz in Spültoiletten.
- Verwendung gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Molekulargewicht des Acrylsäure- oder Acrylatpolymers oder -Copolymers zwischen 2.000 und 20.000.000 liegt, vorzugsweise zwischen 20.000 und 1.000.000.
- Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Substitutionsgrad des Acrylsäure- oder Acrylatpolymers oder -Copolymers mit Taurin zwischen 0,01 und 1 liegt, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,8.
- Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gehalt des Reinigungsmittels an taurinmodifiziertem Acrylsäure- und/oder Acrylatpolymer und/oder -copolymer 0,01 bis 50 Gew.-% beträgt, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%.
- Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein taurinmodifiziertes Acrylsäure-und/oder Acrylat-Copolymer mit einem oder mehreren weiteren Monomeren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, PEG-Acrylate, (poly)alkoxylierte Acrylate, ethylenisch ungesättigte quaternäre Ammoniumverbindungen, insbesondere MAPTAC oder DADMAC, sowie Gemische derselben, eingesetzt wird, wobei das Copolymer zu mindestens 50 Mol-% aus Acrylsäuremonomeren aufgebaut ist.
- Verwendung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das taurinmodifizierte Polyacrylsäure- und/oder Polyacrylat-Copolymer quervernetzt sein kann.

7. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, Tenside enthält.
- 5 8. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, Filmbildner enthält.
9. Verwendung gemäß Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Filmbildner ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykol, Polyethylenglykol-Derivate sowie Gemische derselben, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 20.000.000, besonders bevorzugt zwischen 5.000 und 200.000.
- 10 10. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, Verdicker enthält.
11. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, Säuren enthält.
12. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, Lösungsmittel enthält.
- 20 13. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe enthält, vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit sowie Gemische derselben.
- 25 14. Verwendung gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, weitere Inhaltsstoffe, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Builderkomponenten, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Alkalien, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Enzyme, Duftstoffe sowie Farbstoffe, enthält.
- 30 15. Verfahren zur Verbesserung der Entfernbareit von Fäkalschmutz in Spültoiletten, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Reinigungsmittel, das mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäurepolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylsäure-Copolymer und/oder mindestens ein polymeranalog taurinmodifiziertes Acrylatpolymer und/oder -copolymer enthält, auf der Oberfläche flächig verteilt wird und entweder nach einer kurzen Einwirkzeit von 2 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocknen gelassen wird.
- 35

Claims

- 40 1. Use of at least one polymer-analogously taurine-modified acrylic acid polymer and/or at least one polymer-analogously taurine-modified acrylic acid copolymer and/or at least one polymer-analogously taurine-modified acrylate polymer and/or copolymer in cleaning agents for hard surfaces for improving the removability of faecal soil in flush toilets.
- 45 2. Use according to claim 1 **characterized in that** the molecular weight of the acrylic acid polymer or copolymer or acrylate polymer or copolymer is between 2000 and 20 000 000, preferably between 20 000 and 1 000 000.
3. Use according to one of claims 1 or 2 **characterized in that** the degree of substitution of the acrylic acid polymer or copolymer or acrylate polymer or copolymer with taurine is between 0.01 and 1, preferably between 0.2 and 0.8.
- 50 4. Use according to one of claims 1 to 3 **characterized in that** the content of the taurine-modified acrylic acid polymer or copolymer or acrylate polymer or copolymer in the cleaning agent is 0.01 to 50 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%.
- 55 5. Use according to one of the previous claims **characterized in that** a taurine-modified acrylic acid copolymer and/or acrylate copolymer containing one or more additional monomers, preferably selected from the group comprising methacrylic acid, methyl methacrylate, alkyl acrylates, alkyl methacrylates, PEG acrylates, (poly)alkoxylated acrylates, ethylenically unsaturated quaternary ammonium compounds, especially MAPTAC or DADMAC, as well as mixtures thereof, is employed, whereas the copolymer is constructed from at least 50 mol.% of acrylic acid monomers.

6. Use according to claim 5 **characterized in that** the taurine-modified polyacrylic acid copolymer and/or polyacrylate copolymer can be crosslinked.
7. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises 0.01 to 30 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%, of surfactants.
8. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises 0.01 to 30 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%, of film-forming agent.
9. Use according to claim 8 **characterized in that** the film-forming agent is selected from the group comprising polyethylene glycol, polyethylene glycol derivatives as well as mixtures thereof, preferably having a molecular weight between 200 and 20 000 000, particularly preferably between 5000 and 200 000.
10. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises 0.01 to 30 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%, of thickener.
11. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises 0.01 to 30 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%, of acids.
12. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises 0.01 to 30 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%, of solvent.
13. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises one or more antimicrobial active substances, preferably those selected from the group comprising salicylic acid, quaternary surfactants, especially benzalkonium chloride, peroxy compounds, especially hydrogen peroxide, alkali metal hypochlorite as well as mixtures thereof.
14. Use according to one of the previous claims **characterized in that** the cleaning agent comprises 0.01 to 30 wt.%, preferably 0.2 to 15 wt.%, of additional ingredients, preferably selected from the group comprising builder components, corrosion inhibitors, complexants, alkalis, preservatives, bleaching agents, enzymes, fragrances as well as colorants.
15. A process for improving the removability of faecal soil in flush toilets **characterized in that** a cleaning agent that comprises at least one polymer-analogously taurine-modified acrylic acid polymer and/or at least one polymer-analogously taurine-modified acrylic acid copolymer and/or at least one polymer-analogously taurine-modified acrylate polymer and/or copolymer is spread out on the surface and either rinsed off after a short contact time of 2 to 10 minutes or left to dry.

Revendications

1. Utilisation d'au moins un polymère d'acide acrylique modifié par la taurine de façon analogue à un polymère et/ou d'au moins un copolymère d'acide acrylique modifié par la taurine de façon analogue à un polymère et/ou d'au moins un polymère et/ou copolymère acrylate modifié par la taurine de façon analogue à un polymère dans des agents nettoyants pour surfaces dures afin d'améliorer l'élimination de souillures fécales dans des toilettes à chasse d'eau.
2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le poids moléculaire du polymère ou copolymère d'acide acrylique ou acrylate est compris entre 2 000 et 20 000 000, de préférence entre 20 000 et 1 000 000.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le degré de substitution du polymère ou copolymère d'acide acrylique ou d'acrylate avec la taurine est comprise entre 0,01 et 1, de préférence entre 0,2 et 0,8.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la teneur de l'agent nettoyant en polymère et/ou copolymère d'acide acrylique et/ou d'acrylate modifié par la taurine est de 0,01 à 50% en poids, de préférence de 0,2 à 15% en poids.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'un** copolymère d'acide acrylique et/ou d'acrylate modifié par la taurine ayant un ou plusieurs monomères supplémentaires, de préférence choisis dans le groupe comprenant l'acide méthacrylique, le méthacrylate de méthyle, les acrylates d'alkyle, les méthacrylates d'alkyle, les acrylates de PEG, les acrylates (poly)alcoylés, les composés d'ammonium quaternaire à insaturation éthylénique, en particulier MAPTAC ou DADMAC, ainsi que des mélanges de ceux-ci, est mis en oeuvre, le copolymère étant constitué à raison d'au moins 50% en moles de monomères acide acrylique.
6. Utilisation selon la revendication 5, **caractérisée en ce que** le copolymère poly(acide acrylique) et/ou polyacrylate modifié par la taurine peut être réticulé.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient 0,01 à 30% en poids, de préférence 0,2 à 15% en poids de tensioactifs.
8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient 0,01 à 30% en poids, de préférence 0,2 à 15% en poids d'agent filmogène.
9. Utilisation selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** l'agent filmogène est choisi dans le groupe comprenant le polyéthylèneglycol, les dérivés de polyéthylèneglycol ainsi que des mélanges de ceux-ci, de préférence ayant un poids moléculaire compris entre 200 et 20 000 000, de manière particulièrement préférée entre 5 000 et 200 000.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient 0,01 à 30% en poids, de préférence 0,2 à 15% en poids d'épaississants.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient 0,01 à 30% en poids, de préférence 0,2 à 15% en poids d'acides.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient 0,01 à 30% en poids, de préférence 0,2 à 15% en poids de solvants.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient une ou plusieurs substances actives anti-microbiennes, celles-ci étant de préférence choisies dans le groupe comprenant l'acide salicylique, les tensioactifs quaternaires, en particulier le chlorure de benzalkonium, les composés peroxy, en particulier le peroxyde d'hydrogène, l'hypochlorite de métal alcalin ainsi que des mélanges de ceux-ci.
14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'agent nettoyant contient 0,01 à 30% en poids, de préférence 0,2 à 15% en poids d'ingrédients supplémentaires, de préférence choisis dans le groupe comprenant les composants builder, les agents anti-corrosion, les complexants, les alcalis, les conservateurs, les agents de blanchiment, les enzymes, les substances odorantes ainsi que les colorants.
15. Procédé pour améliorer l'élimination de souillures fécales dans les toilettes à chasse d'eau, **caractérisé en ce qu'un** agent nettoyant, qui contient au moins un polymère d'acide acrylique modifié par la taurine de façon analogue à un polymère et/ou au moins un copolymère d'acide acrylique modifié par la taurine de façon analogue à un polymère et/ou au moins un polymère et/ou copolymère d'acrylate modifié par la taurine de façon analogue à un polymère, est réparti en nappe sur la surface, est rincé soit après une courte durée d'action de 2 à 10 minutes soit laissé à sécher.

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

- WO 9711144 A1 [0005]
- WO 0244268 A1 [0006]
- WO 0244224 A2 [0006]
- WO 0244230 A2 [0006]
- WO 0244267 A2 [0006]
- DE 10357232 B3 [0046] [0049]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association, 1997 [0013]