

(19)



(11)

EP 2 494 025 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
18.04.2018 Patentblatt 2018/16

(51) Int Cl.:
C11D 3/48 (2006.01) **C11D 1/62** (2006.01)
C11D 1/835 (2006.01) **C11D 3/20** (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10768032.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/065948

(22) Anmeldetag: **22.10.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/051175 (05.05.2011 Gazette 2011/18)

(54) **ANTIMIKROBIELLES REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN**

ANTIMICROBIAL CLEANING AGENT FOR HARD SURFACES

PRODUIT DE NETTOYAGE ANTIMICROBIEN POUR SURFACES DURES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorität: **30.10.2009 DE 102009046215**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.09.2012 Patentblatt 2012/36

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

(72) Erfinder:
• **KARSTEN, Stefan**
51645 Gummersbach (DE)
• **JANßEN, Maike**
40591 Düsseldorf (DE)
• **TACHIKAWA, Kaoru**
44137 Dortmund (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-99/16854 FR-A1- 2 851 573
US-A1- 2003 203 826 US-A1- 2007 105 737

EP 2 494 025 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] Die Erfindung betrifft ein tensidhaltiges wässriges antimikrobiell wirksames Reinigungsmittel für harte Oberflächen, das mindestens ein Acrylcopolymer, eine quaternäre Ammoniumverbindung und Ameisensäure umfasst. Das Mittel eignet sich zur Reinigung und/oder antimikrobiellen Behandlung harter Oberflächen, insbesondere in Feuchträumen wie Badezimmern.

[0002] Vor allem in feuchten bzw. feuchtwarmen Räumen, in denen Bakterien und Schimmelpilze ideale Wachstumsbedingungen vorfinden, ist neben der einfachen Reinigung auch die antimikrobielle Behandlung harter Oberflächen sinnvoll und wünschenswert. Insbesondere Schimmelpilze, allen voran *Aspergillus niger*, haben sich als hartnäckig erwiesen und sind dabei als gesundheitsschädlich bekannt.

[0003] Auch eine Verbesserung der Reinigungsleistung und/oder eine Verringerung der Wiederanschmutzungsneigung, insbesondere gegenüber Kalkseifen, wäre wünschenswert, um den Keimen ihren Nährboden zu rauben und so zu einer geringeren Verkeimung der Oberflächen zu gelangen.

[0004] FR2851573 offenbart Zusammensetzungen zur Reinigung von harten Oberflächen mit mindestens einen Polybetain (B).

[0005] US2003203826 betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Copolymers, wobei das Copolymer in Form von polymerisierten Einheiten umfasst: (a) mindestens eine Monomerverbindung mit einem quaternären Stickstoffatom (b) mindestens ein hydrophiles Monomer (c) gegebenenfalls mindestens eine ethylenisch ungesättigte und neutrale Ladung enthaltende hydrophile Monomerverbindung, um harten Oberflächen wasserabweisende Eigenschaften zu verleihen.

[0006] WO9916854 (A1) betrifft saure, verdickte Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die Langzeitlagerstabilität aufweisen, und zur Entfernung von Kalkablagerungen auf harten Oberflächen verwendet werden und die gegen grampositive und gramnegative Bakterien wirksam sind. Die Zusammensetzungen umfassen ein oder mehrere nichtionische Tenside; eine oder mehrere quaternäre Ammonium-Tensidverbindungen mit keimtötenden Eigenschaften; eine Säuremischung, enthaltend Ameisensäure und eine oder mehrere wasserlösliche organische Säuren.

[0007] US2007105737 (A1) betrifft säurehaltige Reinigungszusammensetzungen, die zur Reinigung von harten Oberflächen verwendbar sind und ein hydrophile Eigenschaften verleihendes Polymer, ein oberflächenaktives Mittel sowie eine Säure umfassen.

[0008] Es hat sich nun gezeigt, dass ein tensidhaltiges wässriges Mittel, das mindestens ein amphoter Polymer, eine quaternäre Ammoniumverbindung und Ameisensäure sowie als Tensid mindestens ein Alkylpolyglykosid umfasst und die Ameisensäure in einer Menge von 1,8 bis 5 Gew.-% enthalten ist und das amphotere Polymer ein Copolymer aus Acryl- oder Methacrylsäure und MAPTAC (methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride), DADMAC (di-allyldimethyl ammonium chloride) oder einer anderen polymerisierbaren quaternären Ammoniumverbindung ist, eine hohe antimikrobielle Wirksamkeit gegenüber Keimen wie *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus hirae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* und *Aspergillus niger* aufweist und daneben noch eine hervorragende Reinigungsleistung zeigt.

Ein Gegenstand dieser Anmeldung ist daher ein tensidhaltiges wässriges antimikrobiell wirksames Reinigungsmittel für harte Oberflächen, das mindestens ein amphoter Polymer, eine quaternäre Ammoniumverbindung und Ameisensäure umfasst gemäß Anspruch 1. Das Mittel eignet sich insbesondere zur Reinigung und/oder antimikrobiellen Behandlung harter Oberflächen, vor allem in feuchten Räumen, etwa in Badezimmern.

Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels zur Reinigung und/oder antimikrobiellen Behandlung harter Oberflächen, insbesondere in Feuchträumen wie Badezimmern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlichen Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

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 Linne 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

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

Amphoterer Polymer

[0009] Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein amphoterer Polymer. Als solche mit hydrophilisierenden Eigenschaften werden erfindungsgemäß Copolymere aus Acryl- oder Methacrylsäure und MAPTAC (methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride, 3-Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid), DADMAC (*diallyldimethyl ammonium chloride*) oder einer anderen polymerisierbaren quaternären Ammoniumverbindung verwendet. Geeignete Polymere sind beispielsweise unter den Handelsnamen *Mirapol Surf-S 100, 110, 200, 210, 400, 410, A 300, A 400* (Rhodia) oder *Polyquart Ampho 149* (Cognis) kommerziell erhältlich.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält das amphotere Polymer bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Quaternäre Ammoniumverbindung

[0010] Weiterhin enthält das erfindungsgemäße Mittel eine quaternäre Ammoniumverbindung, die zur antimikrobiellen Wirksamkeit des Mittels beiträgt. Geeignet sind beispielsweise Kationtenside der Formel $(R^i)(R^{ii})(R^{iii})(R^{iv})N^+ X^-$, in der R^i bis R^{iv} 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. Besonders geeignet sind jedoch quaternäre Ammoniumverbindungen der genannten Formel, in der R^i und R^{ii} für zwei gleich- oder verschiedenartige kurzkettige Alkylreste, vorzugsweise Methylgruppen, R^{iii} für einen länger-kettigen Alkylrest, R^{iv} für einen aromatischen Rest und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen. Besonders bevorzugt wird Benzalkoniumchlorid eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält bevorzugt die quaternäre Ammoniumverbindung, bevorzugt Benzalkoniumchlorid, in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%.

Ameisensäure

[0011] Daneben enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel Ameisensäure (Methansäure), die einfachste aliphatische Monocarbonsäure. Die Ameisensäure ist erfindungsgemäß in einer Menge von 1,8 bis 5 Gew.-% enthalten.

Tenside

[0012] Das erfindungsgemäße Mittel enthält weiterhin auch oberflächenaktive Substanzen. Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Die Mittel enthaltend zwingend Alkylpolyglykosid (APG).

Alkylpolyglykoside sind Tenside, die durch die Reaktion von Zuckern und Alkoholen nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können, wobei es je nach Art der Herstellung zu einem Gemisch monoalkylierter, oligomerer oder polymerer Zucker kommt. Bevorzugte Alkylpolyglykoside sind die Alkylpolyglucoside, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten Cs- bis C₁₈-Alkylketten ist und der Oligomerisierungsgrad (DP) der Zucker zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1 bis 6, insbesondere 1,1 bis 3, äußerst bevorzugt 1,1 bis 1,7, beträgt, beispielsweise C₈₋₁₀-Alkyl-1,5-glucosid (DP von 1,5).

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens ein Alkylpolyglykosid in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-%.

[0013] Das erfindungsgemäße Mittel kann weiterhin amphotere Tenside enthalten. Zu den Amphotensiden (zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Aminoxyde, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugt werden.

[0014] Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) und die Amidosulfobetaine sowie die Phosphobetaine. Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxyden gehören Alkylaminoxyde, insbesondere Alkyldimethylaminoxyde, Alkylamidoaminoxyde und Alkoxyalkylaminoxyde.

Weitere übliche Inhaltsstoffe

[0015] Das erfindungsgemäße Mittel kann zudem weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, beispielsweise weitere Tenside, Säuren, Basen, Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, pH-Stellmittel, Duft- und Farbstoffe, Puffer, Viskositätsregulatoren, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Filmbildner, weitere antimikrobielle Wirkstoffe, Builder, Bleichmittel, Enzyme, organische und anorganische Salze, optische Aufheller, Antioxidantien, Opacifier, Hydrotrope, Abrasiva, Konservierungsmittel, Oxidationsmittel oder Insektizide sowie Gemische derselben enthalten.

Säuren

[0016] Neben Ameisensäure kann das erfindungsgemäße Mittel eine oder mehrere weitere Säuren enthalten. Einsetzbar sind dabei organische und/oder anorganische Säuren. Beispiele für einsetzbare organische Säuren sind Milchsäure, Citronensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure, während als anorganische Säuren beispielsweise Phosphorsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder auch Sulfamidsäure eingesetzt werden können. Bevorzugt sind hierbei Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure) und Citronensäure (2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure), insbesondere Milchsäure. Vorzugsweise ist die Säure in einer Menge von 0,1 bis 3,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-% enthalten.

Flüchtiges Alkali; Basen

[0017] 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 nicht mehr als 2 Gew.-%; besonders bevorzugt wird Ammoniak eingesetzt.

Daneben können die erfindungsgemäßen 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.

[0018] Der Zusatz alkalischer Stoffe dient hierbei auch der Einstellung des gewünschten pH-Werts. Dieser liegt beim erfindungsgemäßen Mittel im sauren Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 5, besonders bevorzugt zwischen 2 und 4, insbesondere bei 3.

Lösungsmittel

[0019] Als weitere Komponente kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ein oder mehrere wasserlösliche oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₂₋₁₅-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind die - gegebenenfalls einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten - C₂₋₆-Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch die C₁₋₆-Alkohole, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol, insbesondere Ethanol. Aber auch aromatische Gruppen enthaltende Lösemittel können in geeigneter Weise im erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden, etwa Ethylenglykolmonophenylether (Monophenylglycol, Phenoxyethanol).

[0020] Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (iso-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, Phenoxyethanol, PPG-7, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (n-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

[0021] Das erfindungsgemäße Mittel enthält wasserlösliche oder mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel vorzugsweise in Mengen von bis zu 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%.

Komplexbildner

[0022] 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. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel daher einen oder mehrere Komplexbildner.

Geeignet sind beispielsweise die folgenden, nach Möglichkeit gemäß INCI bezeichneten, Komplexbildner: Aminotrimethylene phosphonic acid, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid (HEDP, Hydroxyethylidene diphosphonic acid), Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Methyl glycine diacetic acid (MGDA), Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Polyamine, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA, Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium MGDA, Trisodium NTA und Trisodium Phosphate. Komplexbildner werden vorzugsweise in Mengen von bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% eingesetzt.

Viskositätsregulatoren

[0023] Das erfindungsgemäße Mittel kann weiterhin Viskositätsregulatoren enthalten. Geeignete Viskositätsregulatoren sind beispielsweise organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Xanthan, 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).

Weitere Desinfektions- und Konservierungsmittel

[0024] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann einen oder mehrere weitere antimikrobielle Wirkstoffe enthalten, vorzugsweise in einer Menge von bis zu 1 Gew.-%.

[0025] Die Begriffe Desinfektion, Sanitation, antimikrobielle Wirkung und antimikrobieller Wirkstoff haben im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die fachübliche Bedeutung, die beispielsweise von K. H. Wallhäußer in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5. Aufl. - Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) wiedergegeben wird. 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.

[0026] 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, Phthalimiderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propinyl-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-Chlorphe-

nyl)-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, wie sie beispielsweise K. H. Wallhäußer in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5. Aufl. - Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) beschreibt.

Farb- und Duftstoffe

[0027] Das Mittel kann einen oder mehrere Duftstoffe, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 0,8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,3 Gew.-%, und/oder ein oder mehrere Farbstoffe (*INCI* Colorants), vorzugsweise in einer Menge von 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,0005 bis 0,05 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,01 Gew.-%, enthalten

Korrosionsinhibitoren

[0028] Weiterhin kann das Mittel einen oder mehrere Korrosionsinhibitoren, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, enthalten.

[0029] 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, Stearamidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

Bleichmittel

[0030] Erfindungsgemäß können Bleichmittel dem Reinigungsmittel zugesetzt werden. Geeignete Bleichmittel umfassen Peroxide, Persäuren und/oder Perborate, besonders bevorzugt ist H₂O₂.

Enzyme

[0031] Das Mittel kann auch Enzyme enthalten, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder Cellulasen. Sie können dem erfindungsgemäßen Mittel in jeder nach dem Stand der Technik etablierten 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, vorzugsweise 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 Wasser-, Luft- und/oder Chemikalienundurchlässigen 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 Rollgranulation oder in Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen 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, Boronsäuren 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 Fettsäureamidalkoxylate; 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 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 Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

[0032] Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise zur Reinigung harter Oberflächen verwendet. Auch die antimikrobielle Behandlung harter Oberflächen ist mit dem Mittel möglich. Harte Oberflächen im Sinne dieser Anmeldung sind dabei Fenster, Spiegel und weitere Glasoberflächen, Oberflächen aus Keramik, Kunststoff, Metall oder auch Holz sowie lackiertes Holz, die sich in Haushalt und Gewerbe finden, etwa Badkeramik, Küchenoberflächen oder Fußböden. Insbesondere handelt es sich aber um solche Oberflächen, die gelegentlich oder häufig mit schmutzigem oder auch sauberem Wasser überspült werden, beispielsweise WCs, Duschen, Badewannen und Fußböden in Badezimmern oder auch Küchenoberflächen, insbesondere aber um Oberflächen, wie sie vor allem in Feuchträumen wie Badezimmern auftreten.

[0033] Ein weiterer Anmeldungsgegenstand ist daher die Verwendung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels zur Reinigung und/oder antimikrobiellen Behandlung harter Oberflächen, insbesondere in Feuchträumen wie Badezimmern.

Ausführungsbeispiele

[0034] Es wurden erfindungsgemäße Reinigungsmittel E1 bis E3 hergestellt und auf ihre antimikrobielle Wirksamkeit und ihr Schmutzlösevermögen hin überprüft. Daneben wurden Vergleichsformulierungen V1 bis V3 hergestellt. Die Zusammensetzungen lassen sich der nachfolgenden Tabelle entnehmen. Alle Mengenangaben sind dabei in Gew.-%, bezogen auf die Aktivsubstanz.

Als nichtionisches Tensid wurde ein Alkylpolyglykosid (APG 220 UPW, Cognis) eingesetzt, das verwendete Acrylcopolymer war Mirapol Surf S 110 (Rhodia). Das Natriumhydroxid wurde zur pH-Einstellung in der dafür notwendigen Menge zugegeben.

	E1	E2	E3	V1	V2	V3
Nichtionisches Tensid	1,58	1,58	1,58	2,96	2,52	2,52
Ameisensäure	2,55	2,55	2,55	1,70	1,70	1,70
Milchsäure	0,96	0,96	0,96	1,60	0,96	0,96
Natriumhydroxid	+	+	+	+	+	+
Acrylcopolymer	0,05	0,05	0,05	--	0,05	--
Benzalkoniumchlorid	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Monophenylglycol	--	0,5	0,5	--	--	--
Aminotris(methylenphosphonsäure)	--	--	0,16	--	--	--
Parfüm	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
pH-Wert	3	3	3	3	3	3

[0035] Zur Überprüfung der antimikrobiellen Wirksamkeit wurden Tests gemäß den europäischen Prüfnormen EN 1276, EN 1650 und EN 13679 durchgeführt.

Während sowohl die erfindungsgemäßen Formulierungen als auch die Vergleichsformulierungen den Test gemäß EN 1276 bestanden, konnten in den beiden anderen Tests nur die erfindungsgemäßen Mittel überzeugen.

[0036] Das Schmutzlösevermögen wurde ebenfalls überprüft. In einem standardisierten Test wurde der Prozentsatz an entferntem Schmutz nach 100 Wischvorgängen visuell bestimmt:

	E1	E2	E3	V1	V2	V3
Schmutzentfernung (%)	50	52	60-70	15	30	12

Patentansprüche

1. Tensidhaltiges wässriges antimikrobiell wirksames Reinigungsmittel für harte Oberflächen, **dadurch gekennzeichnet-**

net, dass es mindestens ein amphoter Polymer, eine quaternäre Ammoniumverbindung und Ameisensäure sowie als Tensid mindestens ein Alkylpolyglykosid umfasst und die Ameisensäure in einer Menge von 1,8 bis 5 Gew.-% enthalten ist und das amphotere Polymer ein Copolymer aus Acryl- oder Methacrylsäure und MAPTAC (methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride), DADMAC (diallyldimethyl ammonium chloride) oder einer anderen polymerisierbaren quaternären Ammoniumverbindung, ein Polyethersiloxan, ein Acrylpolymer, ein Maleinsäure-Copolymer oder ein Polyurethan mit PEG-Einheiten ist.

2. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es das amphotere Polymer in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% enthält.
3. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine quaternäre Ammoniumverbindung, bevorzugt Benzalkoniumchlorid, in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-% enthält.
4. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es das mindestens eine Alkylpolyglykosid in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% enthält.
5. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weitere übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln, beispielsweise weitere Tenside, Säuren, Basen, Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, pH-Stellmittel, Duft- und Farbstoffe, Puffer, Viskositätsregulatoren, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Filmbildner, weitere antimikrobielle Wirkstoffe, Builder, Bleichmittel, Enzyme, organische und anorganische Salze, optische Aufheller, Antioxidantien, Opacifier, Hydrotrope, Abrasiva, Konservierungsmittel, Oxidationsmittel oder Insektizide sowie Gemische derselben enthält.
6. Verwendung eines Reinigungsmittels gemäß einem der vorangehenden Ansprüche zur Reinigung und/oder antimikrobiellen Behandlung harter Oberflächen, insbesondere in Feuchträumen wie Badezimmern.

Claims

1. A surfactant-containing, aqueous, antimicrobially acting cleaning agent for hard surfaces, **characterized in that** it comprises at least one amphoteric polymer, a quaternary ammonium compound and formic acid, as well as at least one alkyl polyglycoside as the surfactant, and the formic acid is contained in an amount of from 1.8 to 5 wt.% and the amphoteric polymer is a copolymer of acrylic or methacrylic acid and MAPTAC (methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride), DADMAC (diallyldimethyl ammonium chloride) or another polymerizable quaternary ammonium compound, a polyether siloxane, an acrylic polymer, a maleic acid copolymer or a polyurethane having PEG units.
2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** it contains the amphoteric polymer in an amount of from 0.01 to 1.0 wt.%, preferably 0.05 to 0.5 wt.%.
3. The cleaning agent according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** it contains a quaternary ammonium compound, preferably benzalkonium chloride, in an amount of from 0.05 to 10 wt.%, preferably 0.1 to 2.0 wt.%.
4. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it contains at least one alkyl polyglycoside in an amount of from 0.5 to 5 wt.%, preferably 1 to 3 wt.%.
5. The cleaning agent according to one of the preceding claims, **characterized in that** it contains further conventional ingredients of cleaning agents, for example further surfactants, acids, bases, solvents, disinfectants, pH adjusters, fragrances and dyes, buffers, viscosity regulators, corrosion inhibitors, complexing agents, film formers, further antimicrobial active ingredients, builders, bleaching agents, enzymes, organic and inorganic salts, optical brighteners, antioxidants, opacifiers, hydrotropes, abrasives, preservatives, oxidizing agents or insecticides and mixtures thereof.
6. The use of a cleaning agent according to one of the preceding claims for cleaning and/or antimicrobial treatment of hard surfaces, in particular in wet rooms such as bathrooms.

Revendications

1. Agent détergent à action antimicrobienne, aqueux, contenant des tensioactifs, pour des surfaces dures, **caractérisé en ce qu'il** comprend au moins un polymère amphotère, un composé d'ammonium quaternaire et un acide formique ainsi que, en tant que tensioactif, au moins un alkylpolyglycoside, et l'acide formique est présent dans une quantité allant de 1,8 à 5 % en poids, et le polymère amphotère est un copolymère issu de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et du MAPTAC (methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride), du DADMAC (diallyldimethyl ammonium chloride) ou d'un autre composé d'ammonium quaternaire polymérisable, un polyéthersiloxane, un polymère acrylique, un copolymère d'acide maléique ou un polyuréthane comportant des unités PEG.
2. Agent détergent selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'il** contient le polymère amphotère dans une quantité allant de 0,01 à 1,0 % en poids, de préférence de 0,05 à 0,5 % en poids.
3. Agent détergent selon une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce qu'il** contient un composé d'ammonium quaternaire, de manière préférée le chlorure de benzalkonium, dans une quantité allant de 0,05 à 10 % en poids, de préférence de 0,1 à 2,0 % en poids.
4. Agent détergent selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient l'au moins un alkylpolyglycoside dans une quantité allant de 0,5 à 5 % en poids, de préférence de 1 à 3 % en poids.
5. Agent détergent selon une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** contient d'autres ingrédients usuels des agents détergents, par exemple d'autres tensioactifs, acides, bases, solvants, agents désinfectants, agents de réglage de la valeur pH, parfums et colorants, tampons, agents de régulation de la viscosité, agents inhibiteurs de corrosion, agents de chélation, agents filmogènes, d'autres principes actifs antimicrobiens, adjuvants, agents de blanchiment, enzymes, sels organiques et inorganiques, agents d'azurage optique, antioxydants, opacifiants, hydrotropes, abrasifs, agents de conservation, agents d'oxydation ou insecticides, ainsi que des mélanges de ces derniers.
6. Utilisation d'un agent détergent selon une des revendications précédentes afin de nettoyer et/ou de traiter avec action antimicrobienne des surfaces dures, en particulier dans des pièces humides telles que des salles de bain.

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

- FR 2851573 [0004]
- US 2003203826 A [0005]
- WO 9916854 A1 [0006]
- US 2007105737 A1 [0007]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1997 [0008]
- **K. H. WALLHÄUSER.** Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene. Thieme, 1995 [0025] [0026]