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

(11) **EP 2 970 828 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.06.2018 Patentblatt 2018/23

(21) Anmeldenummer: **14708897.5**

(22) Anmeldetag: **11.03.2014**

(51) Int Cl.:
C11D 3/36 *(2006.01)* ***C11D 11/00*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2014/054646

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/139984 (18.09.2014 Gazette 2014/38)

(54) REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN ENTHALTEND PHOSPHORSÄUREESTER EINES POLYETHER-MODIFIZIERTEN ALKYLALKOHOLS

CLEANERS FOR HARD SURFACES COMPRISING PHOSPHORIC ACID ESTERS OF A POLYETHER-MODIFIED ALKYL ALCOHOL

NETTOYANTS POUR SURFACES DURES CONTENANT DES ESTERS D'ACIDE PHOSPHORIQUE D'UN ALKYLALCOOL À MODIFICATION POLYÉTHER

(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: **15.03.2013 DE 102013204615**
19.03.2013 DE 102013204824

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.01.2016 Patentblatt 2016/03

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

(72) Erfinder:
- **TACHIKAWA, Kaoru**
  8902 Urdorf (CH)
- **ZIGANKE, Kerstin**
  40721 Hilden (DE)
- **KARSTEN, Stefan**
  51645 Gummersbach (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 940 406
EP-A2- 1 167 452
WO-A1-2013/004302
US-B1- 6 403 546

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

EP 2 970 828 B1

Beschreibung

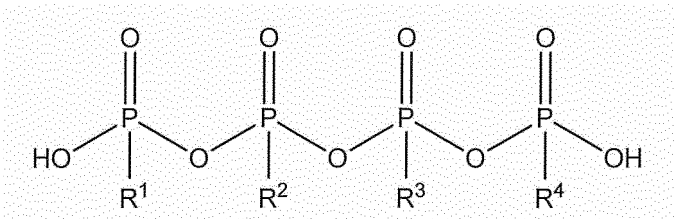
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die Tenside und Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols enthalten, sowie deren Verwendung zur Reinigung harter Oberflächen und zur Erzeugung von Glanz auf einer harten Oberfläche.

[0002] Konventionelle Glanzadditive für Reinigungsformulierungen für harte Oberflächen basieren auf Zusätzen von Wachs/Acrylpolymer, die eine Reinigung nicht unterstützen. Solche Pflegeprodukte, die Glanz erzeugen und gleichzeitig einen Reparatureffekt haben, werden oftmals als wachsartige Zusammensetzungen zur Verfügung gestellt und erfordern zum Erzielen einer Glanz- und Reparaturwirkung das Auftragen und anschließendes, ggf. wiederholtes Polieren. Solche Mittel hinterlassen einen festen Film, der die Oberfläche verschließt. Insbesondere auf Fußbodenbelägen können solche Zusammensetzungen aber durch unterschiedliche mechanische Beanspruchung zu sichtbaren Laufstraßen führen. Unebene Oberflächen werden hierdurch geglättet, und es wird zwar ein Glanz erzeugt, jedoch wird auch die Oberfläche in ihrer Eigenschaft sichtbar verändert. In den meisten Fällen sehen hiermit behandelte gerade mattere bzw. strukturierte Oberflächen lackiert und nicht aufgefrischt und neuwertig aus. Zurzeit erhältliche Formulierungen sind teuer und die Inhaltsstoffe oftmals nicht wasserlöslich.

[0003] Die Druckschrift US 6,403,546 B1 offenbart Zusammensetzungen zur Reinigung und zur Erhöhung des Glanzes auf Fußböden, wobei ein Weichmacher sowohl die reinigende Wirkung als auch den erhöhten Glanz bedingt, und der Weichmacher Tributoxyethylphosphat ist.

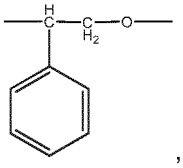
[0004] Um die Anwendung zu vereinfachen, wäre es wünschenswert, Additive für normale Allzweckreiniger bereitzustellen, die bereits in niedrigen Konzentrationen ohne Polieren einen Glanz- und Reparatureffekt auf harten Oberflächen, wie beispielsweise Keramik, Porzellan, Stein, Glas und Laminat bewirken und dabei keine Streifen oder klebrige Oberflächen hinterlassen.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein tensidhaltiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen gelöst, das als Glanzadditiv mindestens einen Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols oder dessen Salz in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.% enthält, wobei der Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols die allgemeine Formel 1:



Formel 1

besitzt, wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt werden aus R-O-$(SO)_a$-$(EO)_b$-$(PO)_c$-$(BO)_d$- und -OH,
wobei,
SO =



,

EO = -CH_2-CH_2-O-,
PO = -CH-CH_3-CH_2-O- und
BO = -CH(CH_2CH_3)-CH_2-O- und
mit der Maßgabe, dass mindestens einer, bevorzugt mindestens 2, insbesondere 3, besonders bevorzugt 4 der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 nicht OH sind,
wobei
a = 1 bis 20, bevorzugt 2,2 bis 10, mehr bevorzugt 2,5 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 5,
b = 1 bis 100, bevorzugt 3 bis 40, mehr bevorzugt 4 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12,

c = 0 bis 10, insbesondere 0,
d = 0 bis 10, insbesondere 0 und
R ausgewählt wird aus verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylresten mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt lineare, gesättigte mit 8 bis 16, insbesondere 10 bis 14, Kohlenstoffatomen.

[0006] Ein Vorteil der Erfindung ist es, dass die Phosphorsäureester bereits, wenn sie in geringen Konzentrationen in Reinigungsmitteln enthalten sind, einen Glanzeffekt hervorrufen. Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist es, dass die Phosphorsäureester-enthaltenden Reinigungsmittel der Erfindung weder einen schmierenden bzw. irisierenden Effekt noch einen klebrigen Film auf der Oberfläche hinterlassen. Noch ein Vorteil der Erfindung ist es, dass die Phosphorsäureester-enthaltenden Reinigungsmittel auch mit hartem Wasser eingesetzt werden können. Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist es, dass die Reinigungsmittel, die die Phosphorsäureester enthalten, die Fleckenbildung auf Oberflächen bei Trocknung von Formulierungen reduzieren und die Trocknungszeiten im Vergleich zu Reinigungsmitteln, die keine Phosphorsäureester enthalten, nicht wesentlich verlängert sind. Noch ein Vorteil der Erfindung ist, dass wässrige Reinigungsmittel, die die Phosphorsäureester und Tenside enthalten, eine sehr gute Stabilität aufweisen.

[0007] Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformulierungen, die die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester enthalten, werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgend Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen, wie z. B. Polyether, beschrieben, die verschiedene Einheiten mehrfach aufweisen können, so können diese statistisch verteilt (statistisches Oligomer) oder geordnet (Blockoligomer) in diesen Verbindungen vorkommen. Angaben zu Anzahl von Einheiten in solchen Verbindungen sind als Mittelwert, gemittelt über alle entsprechenden Verbindungen zu verstehen.

[0008] 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 pflanzlicher 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.

[0009] 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.

[0010] 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, so genannte 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.

[0011] Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

[0012] Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf das gesamte Mittel. Dabei beziehen sich diese prozentualen Mengenangaben auf Aktivgehalte.

[0013] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung sind vorzugsweise 2, bevorzugter 3, am bevorzugtesten 4 der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 R-O-$(SO)_a$-$(EO)_b$-$(PO)_c$-$(BO)_d$-. R kann in den Resten R^1, R^2, R^3 und R^4 ungleich oder gleich sein.

[0014] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Phosphorsäureester sind dadurch gekennzeichnet, dass a = 2,5 bis 5, b = 4 bis 12 und c = d = 0 ist. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist a = 3,0 bis 3,3, b = 4 bis 11, beispielsweise 4, 6, 10 oder 11, vorzugsweise 8 bis 11, und c = d = 0.

[0015] Besonders vorteilhafte, erfindungsgemäße Phosphorsäureester sind dadurch gekennzeichnet, dass R ausgewählt ist aus linearen, gesättigten Alkylresten mit 8 bis 16, insbesondere 10 bis 14, Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt ist R eine Mischung aus linearen, gesättigten Alkylresten mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen.

[0016] In Abhängigkeit vom pH-Wert des Reinigungsmittels können die Phosphorsäureester auch in partiell oder vollständig neutralisierter Form als Salze vorliegen. Als Gegenionen können in verschiedenen Ausführungsformen insbesondere Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie gegebenenfalls substituierte Ammoniumionen dienen.

[0017] Die in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln enthaltenen Phosphorsäureester lassen sich nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellen, wie sie beispielsweise in der EP0940406 beschrieben sind. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Phosphorsäureester nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren hergestellt. Im Wesentlichen umfasst das Verfahren Alkoxylierungsschritte. Entsprechende Anweisungen zur Durchführung von Alkoxylierungen findet der Fachmann zum Beispiel in der DE10054462, der WO1992012950 und der WO2005026273.

[0018] Das Verfahren zur Herstellung von für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln geeigneten Phosphorsäureestern umfasst die Verfahrensschritte

A) Bereitstellen von mindestens einem verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylalkohol mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Mischungen mehrerer solcher Alkylalkohole,
B) Umsetzen mit, bezogen auf den mindestens einen Alkylalkohol, 2,2 bis 10 Mol, bevorzugt 2,5 bis 7 Mol, besonders bevorzugt 3 bis 4 Mol, Styroloxid bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C, bevorzugt 100 bis 140 °C, insbesondere 110 bis 130 °C, und einem Druck von 0,4 bis 1,2 bar, bevorzugt 0,6 bis 1 bar, besonders bevorzugt 0,7 bis 0,9 bar,
C) Umsetzen mit, bezogen auf den mindestens einen Alkylalkohol, 3 bis 20 Mol, bevorzugt 4 bis 15 Mol, besonders bevorzugt 8 bis 12 Mol, Ethylenoxid bei einer Temperatur von 80 bis 130 °C, bevorzugt 100 bis 125 °C, insbesondere 110 bis 120 °C, und einem Druck von 0,5 bis 6,0 bar, bevorzugt 0,6 bis 3,0 bar, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar,
D) Umsetzen mit, bezogen auf den mindestens einen Alkylalkohol, 0 bis 10 Mol, bevorzugt 0 Mol, Propylenoxid bei einer Temperatur von 80 bis 130 °C, bevorzugt 100 bis 125 °C, insbesondere 110 bis 120 °C, und einem Druck von 0,5 bis 6,0 bar, bevorzugt 0,6 bis 3 bar, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar,
E) Umsetzen mit, bezogen auf den mindestens einen Alkylalkohol, 0 bis 10 Mol, bevorzugt 0 Mol, Butylenoxid bei einer Temperatur von 80 bis 130 °C, bevorzugt 100 bis 125 °C, insbesondere 110 bis 120 °C, und einem Druck von 0,5 bis 6,0 bar, bevorzugt 0,6 bis 3,0 bar, besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 bar,
F) Umsetzen mit, bezogen auf den mindestens einen Alkylalkohol, 0,1 bis 1,0 Mol, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Mol, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,3 Mol Polyphosphorsäure P_4O_{10} bei einer Temperatur von 50 bis 110 °C, bevorzugt 60 bis 100 °C, insbesondere 70 bis 90 °C, und einem Druck von 0,4 bis 1,2 bar, bevorzugt 0,6 bis 1 bar, besonders bevorzugt 0,7 bis 0,9 bar und gegebenenfalls
H) Aufreinigen des erhaltenen Phosphorsäureesters.

[0019] Die Verfahrensschritte D), E) und H) des Verfahrens sind optional, dies wird in Verfahrensschritt D) und E) durch den Begriff "Umsetzen mit 0 Mol" Alkylenoxid ausgedrückt.

[0020] Der in Verfahrensschritt A) des Verfahrens bereitgestellte Alkohol ist bevorzugt ausgewählt aus linearen, gesättigten primären Alkylalkoholen mit 8 bis 16, insbesondere 10 bis 14, Kohlenstoffatomen oder Mischungen solcher Alkohole, insbesondere bevorzugt stellt der Alkohol eine Mischung aus lineare, gesättigte primären Alkylalkoholen mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen dar.

[0021] In den Verfahrensschritten B bis E des Verfahrens erfolgt die Alkoxylierung in Gegenwart von Katalysatoren, vorzugsweise basischen (alkalischen) Katalysatoren wie Alkalimethanolaten, Natriumhydroxid und/oder Kaliumhydroxid. Besonders bevorzugt sind Natrium- und Kaliummethanolat, die bevorzugt in vorteilhafter Weise in Katalysatormengen von 0,1 bis 5,0 Gew.%, vorzugsweise 0,2 bis 0,8 Gew.-% berechnet als Feststoff und bezogen auf erhaltenes Reaktionsprodukt eingesetzt werden.

[0022] Es ist vorteilhaft und somit bevorzugt, das Verfahren wasserfrei durchzuführen, wobei unter dem Begriff "wasserfrei" in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung eine Menge von kleiner 0,5 Gew.-% Wasser bezogen auf den gesamten Reaktionsansatz verstanden wird. Ebenso vorteilhaft ist es, das Verfahren lösemittelfrei, daher ohne einen Zusatz von Lösungsmitteln, durchzuführen.

[0023] Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass in Verfahrensschritt B) 3 bis 4 Mol, in Verfahrensschritt C) 8 bis 12 Mol und in Verfahrensschritt D) und E) 0 Mol-jeweils bezogen auf den Alkylalkohol - des jeweiligen Alkylenoxids eingesetzt werden.

[0024] Die durch das Verfahren herstellbaren Phosphorsäureester können Mischungen von Phosphorsäureestern darstellen, die neben den oben beschriebenen Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel 1 auch solche Phosphorsäureester enthalten, bei denen mindestens eine der P-O-P - Bindung gespalten wurde.

[0025] In den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln sind die Phosphorsäureester in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 0,9 Gew.-%, besonders bevorzugt ungefähr 0,6 Gew.-% bezogen auf das gebrauchsfertige Reinigungsmittel enthalten.

[0026] Erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind insbesondere wässrige Formulierungen, wobei unter dem Begriff "wässrig" ein Wassergehalt von mindestens 30, bevorzugt 80, besonders bevorzugt 90 Gew.-% Wasser bezogen auf die Gesamtformulierung verstanden wird.

[0027] Neben den Phosphorsäureestern enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel mindestens ein Tensid, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tensiden sowie Gemischen derselben.

[0028] Die in dem Reinigungsmittel enthaltenen Tenside können jedes Tensid sein, das für die Verwendung in Reinigungsmitteln bekannt ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Tensid ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, der anionischen Tenside, der amphoteren Tenside, der kationischen Tenside sowie Gemischen derselben.

[0029] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere, Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycolether. Eine weitere wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glykotenside, wie Alkylpolyglykoside und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglykoside, insbesondere die Alkylpolyglucoside, wobei besonders bevorzugt der Alkohol ein langkettiger Fettalkohol oder ein Gemisch langkettiger Fettalkohole mit verzweigten oder unverzweigten C_8- bis C_{18}-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 C_{8-10}-Alkyl-1.5-glucosid (DP von 1,5). Daneben sind auch die Fettalkoholalkoxylate (Fettalkoholpolyglycolether) bevorzugt, insbesondere mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_{8-22}-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30, vorzugsweise ethoxylierte C_{12-22}-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt 12 bis 28, insbesondere 20 bis 28, besonders bevorzugt 25, beispielsweise C_{16-18}-Fettalkoholethoxylate mit 25 EO.

[0030] Zusätzlich oder unabhängig von dem nichtionischen Tensid, kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel mindestens ein Aniontensid enthalten. Bevorzugte anionische Tenside sind hierbei Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkansulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Fettsäurecyanamide, Sulfosuccinate (Sulfobernsteinsäureester), insbesondere Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C_8-C_{18}-Alkylester, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α-Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

[0031] Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die linearen Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate und/oder Fettalkoholethersulfate, insbesondere die Fettalkoholsulfate. Fettalkoholsulfate sind Produkte von Sulfatierreaktionen an entsprechenden Alkoholen, während Fettalkoholethersulfate Produkte von Sulfatierreaktionen an alkoxylierten Alkoholen sind. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade. Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Bevorzugte Fettalkoholethersulfate sind die Sulfate niederethoxylierter Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 1,3 EO. Bei den Alkylbenzolsulfonaten sind insbesondere solche mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil bevorzugt, etwa lineares Natrium-C_{10-18}-Alkylbenzolsulfonat. Bevorzugte Olefinsulfonate weisen eine Kohlenstoffkettenlänge von 14 bis 16 auf.

[0032] 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.

[0033] Neben den bisher genannten Tensidtypen kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin auch Kationtenside und/oder amphotere Tenside enthalten.

[0034] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^{v})N^{+}CH_2COO^{-}$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^{v} gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10}-C_{18}-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C_{11}-C_{17}-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N^{+}X^{-}$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^{-} für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Weitere geeignete kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen

Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

[0035] Der Gesamttensidgehalt einer solchen, vorzugsweise wässrigen, Reinigungsmittelformulierung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 12,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung.

[0036] Es können ferner weitere Inhaltsstoffe, die üblicherweise in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen enthalten sind, in dem Reinigungsmittel enthalten sein. Diese Gruppe weiterer möglicher Inhaltsstoffe schließt ein, ist aber nicht beschränkt auf Säuren, Basen, organische Lösungsmittel, Salze, Komplexbildner, Füllstoffe, Builder, Bleichmittel sowie Gemische derselben.

Wasserlösliche Salze

[0037] Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche Salze in einer Menge von insgesamt 0,1 bis 75 Gew.-% enthalten. Es kann sich dabei um anorganische und/oder organische Salze handeln.

[0038] Erfindungsgemäß einsetzbare anorganische Salze sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend farblose wasserlösliche Halogenide, Sulfate, Sulfite, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate und/oder Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Aluminiums und/oder der Übergangsmetalle; weiterhin sind Ammoniumsalze einsetzbar. Besonders bevorzugt sind dabei Halogenide und Sulfate der Alkalimetalle; vorzugsweise ist das mindestens eine anorganische Salz daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat sowie Gemische derselben. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat verwendet.

[0039] Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Salzen handelt es sich insbesondere um farblose wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Aluminium- und/oder Übergangsmetallsalze der Carbonsäuren. Vorzugsweise sind die Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Formiat, Acetat, Propionat, Citrat, Malat, Tartrat, Succinat, Malonat, Oxalat, Lactat sowie Gemische derselben.

Lösungsmittel

[0040] In einer Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ein wässriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Neben Wasser kann es in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere weitere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 3 bis 8 Gew.-%.

[0041] Die Lösungsmittel werden im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum und Viskositätsregulator eingesetzt. Sie wirken lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyt sowie Parfüm und Farbstoff und tragen so zu deren Einarbeitung bei, verhindern die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und haben Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Schließlich sinkt mit zunehmender Lösungsmittelmenge der Kältetrübungs- und Klarpunkt des erfindungsgemäßen Mittels.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Buteth-3, Butoxydiglykol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glykol, Butyloctanol, Diethylene Glykol, Dimethoxydiglykol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glykol, Ethoxydiglykol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glykol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glykol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (iso-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglykol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glykol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glykol, 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 Glykol, Propylene Glykol Butyl Ether, Propylene Glykol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

[0045] Weiterhin bevorzugt sind längerkettige Polyalkylenglykole, insbesondere Polypropylenglykole. Besonders bevorzugt sind dabei etwa das PPG-400 oder das PPG-450, aber auch Polypropylenglykole mit größeren Kettenlängen können im Sinne dieser Erfindung eingesetzt werden.

[0046] Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Butylglykol, Propylenglykol, Polypropylenglykole sowie Gemischen derselben.

[0047] Äusserst bevorzugte Lösungsmittel sind die C2- und C3-Alkohole, Ethanol, n-Propanol und/oder iso-Propanol sowie die Polyalkylenglykole, vor allem Polypropylenglykole, insbesondere das PPG-400.

[0048] Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine eingesetzt werden.

Builder

[0049] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe (Builder) enthalten, insbesondere Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

[0050] Unter den Silikaten sind zum einen kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ zu nennen, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Daneben sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $Na_2O : SiO_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6 einsetzbar, zu denen auch Wasserglas zu rechnen ist. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Weiterhin können Zeolithe als Gerüstsubstanzen eingesetzt werden, vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

[0051] Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonate in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar, besonders bevorzugt sind daher Soda (Natriumcarbonat) und Pottasche (Kaliumcarbonat).

[0052] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung. "Alkalimetallphosphate" ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Geeignete Phosphate sind das Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4, das Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4, das Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4, das Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, sowie die durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekularen Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0053] Als organische Cobuilder können insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate enthalten sein.

[0054] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Neben den Salzen können auch die Säuren an sich eingesetzt werden.

[0055] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich dabei um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert.

[0056] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure

und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im Allgemeinen 2000 bis 100000 g/mol.

[0057] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0058] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0059] Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

[0060] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen, insbesondere Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, daneben Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können, sowie Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol.

[0061] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), sind weitere geeignete Cobuilder, bevorzugt in Form ihrer Natrium- oder Magnesiumsalze, weiterhin Iminodisuccinate (IDS) und deren Derivate, beispielsweise Hydroxyiminodisuccinate (HDIS), sowie acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

[0062] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

[0063] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkaliionen auszubilden, als Cobuilder in den partikulären Mitteln enthalten sein.

Säuren

[0064] Zur Verstärkung der Reinigungsleistung gegenüber Kalk können eine oder mehrere Säuren und/oder deren Salze enthalten sein. Bevorzugt werden die Säuren aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt. Als Säuren eignen sich daher insbesondere organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Citronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure sowie Gemische derselben. Daneben können aber auch die anorganischen Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder auch Amidosulfonsäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind die Säuren und/oder ihre Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Citronensäure, Milchsäure, Ameisensäure, ihre Salze sowie Gemische derselben. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

Basen

[0065] In erfindungsgemäßen Reinigungsmittelblöcken können weiterhin Alkalien enthalten sein. Als Basen werden in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise solche aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -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, insbesondere Monoethanolamin.

Komplexbildner

[0066] 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 erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, beispielsweise Trübungen, zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexierung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung.
Geeignet sind beispielsweise die folgenden 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, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, 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 NTA und Trisodium Phosphate.

Bleichmittel

[0067] Erfindungsgemäß können Bleichmittel dem Reinigungsprodukt zugesetzt werden. Geeignete Bleichmittel umfassen Peroxide, Persäuren und/oder Perborate, besonders bevorzugt ist Natriumpercarbonat oder Phthalimidoperoxyhexanoic acid. Chlorhaltige Bleichmittel wie Trichlorisocyanursäure oder Natriumdichlorisocyanurat sind dagegen bei sauer formulierten Reinigungsmitteln aufgrund der Freisetzung giftiger Chlorgas-Dämpfe weniger geeignet, können jedoch in alkalisch eingestellten Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Unter Umständen kann neben dem Bleichmittel auch ein Bleichaktivator vonnöten sein.

[0068] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0069] Neben den bisher genannten Komponenten kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere weitere - insbesondere in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen - übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise organische Stellmittel (insbesondere Zucker, Zuckeralkohole, Glycerin, Glykole sowie Polymere derselben), Hydrophobizitätsvermittler (wie z. B. Paraffin), UV-Stabilisatoren, Parfümöle, antimikrobielle Wirkstoffe, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. BASF, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. BASF), weitere Trübungsmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Bitterstoffe, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist, oder auch Bronopolhaltige Gemische wie Preventol® (*ex* Lanxess) oder Parmetol®(*ex* Schülke & Mayr)), Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens oder zur Stabilisierung. Diese Hilfs- und Zusatzstoffe sind insbesondere in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-

% enthalten.

Duftstoffe

[0070] Das erfindungsgemäße Produkt kann einen oder mehrere Duftstoffe enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%. Als eine Parfümkomponente kann dabei d-Limonen enthalten sein. In einer anderen Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Reinigungsmittelblock dabei ein Parfüm aus ätherischen Ölen (auch als essentielle Öle bezeichnet). Als solche sind beispielsweise Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl im Sinne dieser Erfindung einsetzbar. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Lavendelöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Weitere üblicherweise in Wasch-und Reinigungsmitteln eingesetzte Riechstoffe sind gleichfalls zum Einsatz im erfindungsgemäßen Reinigungsmittelblock geeignet, etwa weitere ätherische Öle, Ester, Alkohole, Aldehyde, oder Terpene.

Antimikrobielle Wirkstoffe

[0071] 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.-%.

[0072] 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.

[0073] 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-carbamat, Iod, Iodophore, Aktivchlor abspaltenden Verbindungen 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, Citronensäure, 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-decandiyldi-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 und Natrium-Dichlorisocyanurat (DCI, 1,3-Dichlor-5H-1,3,5-triazin-2,4,6-trion Natriumsalz). 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 Reinigungsprodukts sorgen. Besonders bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit, Natriumdichlorisocyanurat sowie Gemische derselben.

Konservierungsstoffe

[0074] Konservierungsstoffe können gleichfalls in erfindungsgemäßen Reinigungsmittelprodukten enthalten sein. Als solche können im Wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

Farbstoffe

[0075] Als weitere Inhaltsstoffe kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittelprodukt ein oder mehrere Farbstoffe (*INCI* Colorants) enthalten. Als Farbstoffe können dabei sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Farbstoffe verwendet werden, wobei einerseits die Kompatibilität mit weiteren Inhaltsstoffen, beispielsweise Bleichmitteln, zu beachten ist und andererseits der eingesetzte Farbstoff gegenüber der Metall und Keramik auch bei längerem Einwirken nicht substantiv

wirken sollte. Die Farbstoffe sind 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

[0076] 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.

Abspülregulatoren

[0077] Die als Abspülregulatoren bezeichneten Substanzen dienen in erster Linie dazu, den Verbrauch der Mittel während des Einsatzes so zu steuern, dass die vorgesehene Standzeit eingehalten wird. Als Regulatoren eignen sich vorzugsweise feste langkettige Fettsäuren, wie Stearinsäure, aber auch Salze solcher Fettsäuren, Fettsäureethanolamide, wie Kokosfettsäuremonoethanolamid, oder feste Polyethylenglykole, wie solche mit Molekulargewichten zwischen 10000 und 50000.

Enzyme

[0078] Das Reinigungsprodukt 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 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 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 Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0079] Weiterhin können in enzymhaltigen Reinigungsprodukten Enzymstabilisatoren vorhanden sein, um ein 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; Peptidaldehyde (Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus), Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C_{12}, 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 Natriumsulfit 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.

pH-Wert

[0080] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Citronensäure oder NaOH, eingestellt werden. Hierbei ist es bevorzugt, dass das Mittels einen pH-Wert in einem Bereich von 5 bis 11,5, vorzugsweise 7 bis 11,3 aufweist.

[0081] Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplex-

bildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H_2O und Trikaliumcitrat·H_2O.

[0082] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel zur Erzeugung von Glanz auf einer Oberfläche, vorzugsweise auf einer harten Oberfläche, die besonders bevorzugt nicht saugfähig ist. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt Papier ausgenommen.

[0083] Die erfindungsgemäße Verwendung auf Oberflächen ist insbesondere für harte Oberflächen, wie Fußböden, einschließlich Fliesen, Laminate, Parkett, Korkfußböden, Marmor-, Stein- und Feinsteinzeugböden, und Haushaltskeramiken wie WCs, Waschbecken, Bidets, Duschtassen und Badewannen geeignet, aber auch für Türklinken, Armaturen, Spülen aus Keramik oder Edelstahl, Möbel wie Tische, Stühle, Regale, Ablageflächen, Fenster, Kochgeschirr, Geschirr und Besteck.

[0084] Ebenfalls erfasst durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zum Erzeugen von Glanz auf einer Oberfläche, vorzugsweise auf einer harten Oberfläche, die besonders bevorzugt nicht saugfähig ist. Das Verfahren schließt das Auftragen des Reinigungsmittels der Erfindung auf die Oberfläche ein.

[0085] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung oder des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Auftragen des Reinigungsmittels durch Gießen/Schütten, Besprühen oder anderweitige Benetzen der Oberfläche mit dem flüssigen Reinigungsmittel oder einer Lösung des Reinigungsmittels, vorzugsweise in Wasser, wenn es sich um ein festes Reinigungsmittel handelt, erfolgen. Das Reinigungsmittel kann beispielsweise mit einer Bürste, einem Schwamm oder einem Tuch aufgetragen und anschließend verrieben werden. Nach dem Auftragen können Überschussmengen mit einem Schwamm oder Tuch aufgenommen und die Oberfläche anschließend an der Luft getrocknet werden.

Beispiele

Beispiel 1: Glanz- und Reparatureffekt auf verschiedenen Oberflächen

[0086] Der Glanz- und Reparatureffekt von 0,6 Gew.-% eines Polymers gemäß Formel I mit a =3,3, b=10, c=d=0 und R = C12-C14 (Polymer A) in einer nichtionischen und einer anionischen Basisrezeptur gemäß Tabelle 1wurde auf drei verschiedenen Substraten, weißen Fliesen, schwarzen Fliesen und Laminat, getestet. Die Fliesen waren durch die wiederholte Anwendung von alkalischen Reinigern oder Scheuermitteln beschädigt (Mikrokratzer).

Tabelle 1: Basisrezepturen, die Mengen aller Bestandteile sind in Gew.-% Aktivsubstanz angegeben

Bestandteil	Nichtionische Basisrezeptur	Anionische Basisrezeptur
C12-C18 Fettalkoholethoxylat (7EO)	4,0	1,0
Citronensäuremonohydrat	0,4	0,6
Soda	0,2	0,2
Ethanol	2,0	2,0
Alkylbenzolsufonat	-	2,85
Fettalkoholethoxylat (5 EO)	-	1,0
Palmkernölfettsäuren	-	0,4
NaOH	-	0,73
Hilfs- und Zusatzstoffe	0,08	0,78
Wasser	Ad 100	Ad 100
pH-Wert	7	10

[0087] Der Testablauf war wie folgt:

1. 5 mL der verdünnten Rezeptur (12g/l, Leitungswasser) wurden auf ein Tuch aufgetragen, das in einem Rahmen fixiert war
2. Das Tuch wurde dann mit einer "Standardkraft" auf das Substrat gepresst und mit einer konstanten Kraft über das Substrat gezogen

3. Das Substrat wurde für 1 h getrocknet
4. Die Schritte 1.-3. wurden fünfmal wiederholt und anschließend der Glanz des Substrates unter Verwendung eines Dr. Lang-Reflektometers, REFO60®, gemessen.

[0088] Auf allen Substraten wurde, wie aus Tabelle 2 hervorgeht, eine Zunahme des Glanzes durch Zusatz des Polymers beobachtet. Die Veränderung des Glanzes ist als Absolutwert angegeben. Mit dem menschlichen Auge ist ein Unterschied von $\Delta 2$ erkennbar.

Tabelle 2: Glanzeffekt (Δ)

	Nichtionische Basis		Anionische Basis	
	Ohne Polymer A	Mit Polymer A	Ohne Polymer A	Mit Polymer A
Weiße Fliesen (beschädigt)	3,3	7,9	7,4	18,4
Schwarze Fliesen (beschädigt)	2,9	4,4	4,8	14,5
Laminat	0,3	2,0	0,5	3,0

Beispiel 2: Adsorption des Polymers und deren Konzentrationsabhängigkeit

a) Laser-Reflektometer

[0089] Im Folgenden wurde die chemische Adsorption des Polymers A an ein Testsubstrat untersucht. Als Substrat wurde hierbei ein oxidierter Silizium-Wafer verwendet, auf den die anionische Rezeptur aufgetragen wurde. Die Adsorption wurde mittels eines in-situ Laser Reflektometers (Universität Wageningen) gemessen.

Tabelle 3: Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption

	Anionische Basis	+ 0,3 Gew.-% Polymer A	+ 0,6 Gew.-% Polymer A	+ 0,9 Gew.-% Polymer A
Adsorbierte Materie (%)	1,87	6,80	9,57	8,32

[0090] Mittels 3 Spülzyklen konnte bestätigt werden, dass das Polymer A sich nicht weiter auf der Oberfläche aufbaut.

b) Dip-Test

[0091] Eine beschädigte schwarze Fliese wurde fünfmal in eine verdünnte Rezeptur (12g/l, Leitungswasser) eingetaucht und die Glanzwerte anschließend mittels eines Dr. Lang-Reflektometers, REFO60®, sowohl unmittelbar als auch nach dem Abspülen, gemessen.

Tabelle 4: Adsorption und Glanz

	Anionische Basis mit Spülen	Anionische Basis ohne Spülen	Anionische Basis + 0,6 Gew.-% Polymer A mitSpülen	Anionische Basis + 0,6 Gew.-% Polymer A ohne Spülen
Adsorbierte Materie (%)	1,87	4,0	9,57	15,0
Glanzänderung	1,2	2,8	3,4	5,9

Beispiel 3: Glanz- und Reparatureffekt

a) Reparatureffekt

[0092] Von der Oberfläche einer beschädigten schwarzen Fliese wurden vor und nach dem fünfmaligen Auftragen des verdünnten (12 g/l) Produkts (anionische Basis + 0,6 Gew.-% Polymer A) Rasterkraftmikroskopaufnahmen gemacht. Die Aufnahmen zeigen deutlich den Reparatureffekt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

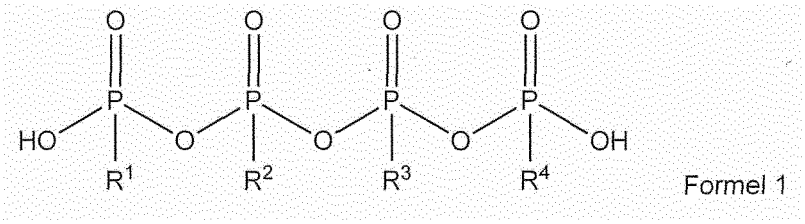
b) Adhäsionsminimierung durch Reparatureffekt

[0093] Des Weiteren wurde die Adhäsion auf einer Fliese (beschädigt oder unbeschädigt) vor und nach dem Auftragen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer vertikalen und einer horizontalen Messanordnung gemessen.

[0094] Die Ergebnisse zeigen, dass nach der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Mittel die Reibungskraft auf der beschädigten Fliese bis zu 50% geringer ist, was ein Hinweis auf den Reparatureffekt der Zusammensetzung ist.

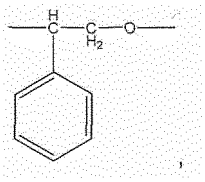
Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für harte Oberflächen enthaltend mindestens ein Tensid sowie 0,1 bis 3 Gew.-% mindestens eines Phosphorsäureesters eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols oder dessen Salzes, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols die allgemeine Formel 1:



Formel 1

besitzt, wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 gleich oder verschieden sein können und ausgewählt werden aus $R\text{-}O\text{-}(SO)_a\text{-}(EO)_b\text{-}(PO)_c\text{-}(BO)_d$- und -OH,
wobei,
SO =



EO = $-CH_2-CH_2-O-$,
PO = $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ und
BO = $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$ und
mit der Maßgabe, dass mindestens einer, bevorzugt mindestens 2, insbesondere 3, besonders bevorzugt 4 der Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 nicht OH sind,
wobei
a = 1 bis 20, bevorzugt 2,2 bis 10, mehr bevorzugt 2,5 bis 7, besonders bevorzugt 3 bis 5,
b = 1 bis 100, bevorzugt 3 bis 40, mehr bevorzugt 4 bis 15, besonders bevorzugt 8 bis 12,
c = 0 bis 10, insbesondere 0,
d = 0 bis 10, insbesondere 0 und
R ausgewählt wird aus verzweigten oder linearen, gesättigten oder ungesättigten Alkylresten mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt lineare, gesättigte mit 8 bis 16, insbesondere 10 bis 14, Kohlenstoffatomen.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel den mindestens einen Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols in einer Menge von 0,3 bis 0,9 Gew.-% und besonders bevorzugt von etwa 0,6 Gew.-% enthält.

3. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass**

   (1) das Mittel in fester Form vorliegt; oder
   (2) das Mittel in flüssiger Form vorliegt.

4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Tensid

ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus nichtionischen Tensiden, anionischen Tensiden, amphoteren Tensiden, kationischen Tensiden sowie Gemischen derselben, vorzugsweise nichtionischen und/oder anionischen Tensiden.

5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens einen weiteren Bestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Säuren, Basen, organischen Lösungsmitteln, Salzen, Komplexbildnern, Füllstoffen, Buildern, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Hilfs- und Zusatzstoffen sowie Gemische derselben enthält.

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel ein flüssiges, wässriges Reinigungsmittel ist.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel ein pulverförmiges Reinigungsmittel ist.

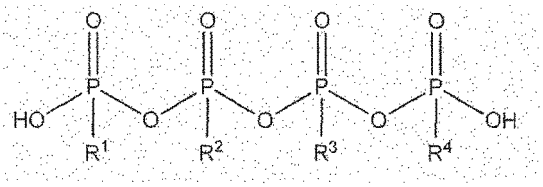
8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert des Reinigungsmittels im Bereich von 5 bis 11,5, vorzugsweise 7 bis 11,3 liegt.

9. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Erzeugung von Glanz auf einer damit gereinigten harten, vorzugsweise nicht saugfähigen Oberfläche.

10. Verfahren zum Erzeugen von Glanz auf einer harten, vorzugsweise nicht saugfähigen Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf die Oberfläche aufgetragen und optional darauf verrieben wird.

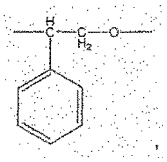
Claims

1. A cleaning agent for hard surfaces, containing at least one surfactant and 0.1 to 3 wt.% of at least one phosphoric acid ester of a polyether-modified alkyl alcohol or salt thereof, **characterized in that** the phosphoric acid ester of a polyether-modified alkyl alcohol has general formula 1:



Formula 1

where R^1, R^2, R^3 and R^4 may be the same or different and are selected from
R-O-(SO)a-(EO)b-(PO)c-(BO)d- and -OH, where,
SO =



EO = $-CH_2-CH_2-O-$,
PO = $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ and
BO = $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O--$ and
with the proviso that at least one, preferably at least 2, in particular 3, particularly preferably 4 of the functional groups R^1, R^2, R^3 and R^4 are not OH,
where
a = 1 to 20, preferably 2.2 to 10, more preferably 2.5 to 7, particularly preferably 3 to 5,

b = 1 to 100, preferably 3 to 40, more preferably 4 to 15, particularly preferably 8 to 12,
c = 0 to 10, in particular 0,
d = 0 to 10, in particular 0 and
R is selected from branched or linear, saturated or unsaturated alkyl functional groups having 8 to 20 carbon atoms, preferably linear, saturated alkyl functional groups having 8 to 16, in particular 10 to 14 carbon atoms.

2. The cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** the agent contains the at least one phosphoric acid ester of a polyether-modified alkyl alcohol in an amount of from 0.3 to 0.9 wt.%, particularly preferably approximately 0.6 wt.%.

3. The cleaning agent according to one of claims 1 or 2, **characterized in that**

(1) the agent is in solid form; or
(2) the agent is in liquid form.

4. The cleaning agent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the at least one surfactant is selected from the group consisting of non-ionic surfactants, anionic surfactants, amphoteric surfactants, cationic surfactants, and mixtures thereof, preferably non-ionic surfactants and/or anionic surfactants.

5. The cleaning agent according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** it contains at least one further component selected from the group consisting of acids, bases, organic solvents, salts, complexing agents, fillers, builders, bleaching agents, bleach activators, auxiliaries and additives, and mixtures thereof.

6. The cleaning agent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the cleaning agent is a liquid, aqueous cleaning agent.

7. The cleaning agent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the cleaning agent is a cleaning agent in powder form.

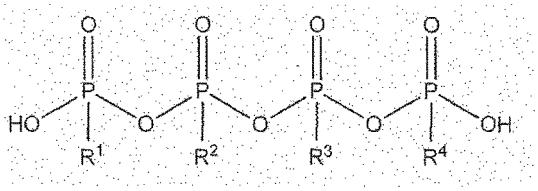
8. The cleaning agent according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** the pH of the cleaning agent is in the range of from 5 to 11.5, preferably from 7 to 11.3.

9. The use of a cleaning agent according to one of claims 1 to 8 for producing a shine on a hard, preferably non-absorbent surface cleaned therewith.

10. A method for producing shine on a hard, preferably non-absorbent surface, **characterized in that** the cleaning agent according to one of claims 1 to 8 is applied to the surface and is optionally rubbed thereon.

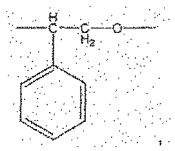
Revendications

1. Agent de nettoyage, destiné à des surfaces dures, contenant au moins un tensioactif et de 0,1 à 3 % en poids d'au moins d'un ester phosphorique d'un alcool alkylique modifié par un polyéther ou son sel, **caractérisé en ce que** l'ester phosphorique d'un alcool alkylique modifié par un polyéther a la formule générale 1 :



Formule 1

dans laquelle R^1, R^2, R^3 et R^4 peuvent être identiques ou différents et choisis parmi $R\text{-}O\text{-}(SO)_a\text{-}(EO)_b\text{-}(PO)_c\text{-}(BO)_d\text{-}$ et -OH, où
SO =



EO = $-CH_2-CH_2-O-$,
PO = $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ et
BO = $-CH(CH_2CH_3)-CH_2-O-$ et
à condition qu'au moins un, de préférence au moins 2, en particulier 3, de manière plus préférée 4, des radicaux R^1, R^2, R^3 et R^4 ne soient pas OH,
avec
a = 1 à 20, de préférence 2,2 à 10, plus préférablement 2,5 à 7, de manière particulièrement préférée 3 à 5,
b = 1 à 100, de préférence 3 à 40, plus préférablement 4 à 15, de manière particulièrement préférée 8 à 12,
c = 0 à 10, en particulier 0,
d = 0 à 10, en particulier 0 et
R étant choisi parmi les radicaux alkyle ramifiés ou linéaires, saturés ou insaturés, ayant 8 à 20 atomes de carbone, de préférence linéaires, saturés ayant 8 à 16, en particulier 10 à 14, atomes de carbone.

2. Agent de nettoyage selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'agent contient au moins un ester phosphorique d'un alcool alkylique modifié par un polyéther dans une quantité de 0,3 à 0,9 % en poids et plus préférablement d'environ 0,6% en poids.

3. Agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que**

(1) l'agent se présente sous forme solide ; ou
(2) l'agent se présente sous forme liquide.

4. Agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'au moins un tensioactif est choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs non ioniques, les tensioactifs anioniques, les tensioactifs amphotères, les tensioactifs cationiques et leurs mélanges, de préférence les tensioactifs non ioniques et/ou anioniques.

5. Agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**il contient au moins un autre ingrédient choisi dans le groupe constitué par des acides, des bases, des solvants organiques, des sels, des agents chélatants, des charges, des adjuvants, des agents de blanchiment, des activateurs de blanchiment, des agents accessoires et des additifs, et leurs mélanges.

6. Agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage est un agent nettoyant aqueux liquide.

7. Agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage est un agent de nettoyage en poudre.

8. Agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le pH de l'agent de nettoyage est compris entre 5 et 11,5, de préférence entre 7 et 11,3.

9. Utilisation d'un agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 8 pour produire un lustre sur une surface dure ainsi nettoyée, de préférence non absorbante.

10. Procédé de production d'un lustre sur une surface dure, de préférence non absorbante, **caractérisé en ce que** l'agent de nettoyage selon l'une des revendications 1 à 8 est appliqué sur la surface et éventuellement est étalé sur celle-ci par frottement.

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

- US 6403546 B1 **[0003]**
- EP 0940406 A **[0017]**
- DE 10054462 **[0017]**
- WO 1992012950 A **[0017]**
- WO 2005026273 A **[0017]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1997 **[0010]**
- *CHEMICAL ABSTRACTS,* 52-51-7 **[0069]**