

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2018 (28.06.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/114355 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/37 (2006.01) C11D 3/36 (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/081844

(22) Internationales Anmeldedatum:
07. Dezember 2017 (07.12.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 225 903.2
21. Dezember 2016 (21.12.2016) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: SCHULZ, Alexander; Max-Fiedler-Str. 12, 45128 Essen (DE). KARSTEN, Stefan; Remmelsdohlerstr. 32, 51645 Gummersbach (DE). LIAPIS, Katerina; 1 rue Trarieux, 69003 Lyon (FR). BARANSKI, Ines; Rolshover Kirchweg 60, 51105 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CLEANING AGENT FOR HARD SURFACES WITH LONG-LASTING FRAGRANCE AND GLOSS EFFECT

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN MIT LANGANHALTENDER DUFT- UND GLANZWIRKUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a cleaning agent for hard surfaces, which ensures a long-lasting fragrance and a long-lasting gloss on the cleaned surface.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, welches einen langanhaltenden Duft sowie einen langanhaltenden Glanz auf der gereinigten Oberfläche ermöglicht.



WO 2018/114355 A1

„Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit langanhaltender Duft- und Glanzwirkung“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, welches einen lange anhaltenden Duft sowie einen langanhaltenden Glanz auf der gereinigten Oberfläche durch Verfüllung von Mikrokratzern oder durch einfache Beschichtung derselben ermöglicht.

Ziel einer Reinigung von harten Oberflächen, also beispielsweise Fußböden, ist es, dass die Oberfläche von Verunreinigungen gesäubert wird. Es besteht jedoch auch der Wunsch danach, dass im Anschluss daran die Oberflächen über einen möglichst langen Zeitraum hinweg nach der Reinigung noch glänzen. Zudem sollen Oberflächen möglichst nicht nur gereinigt, sondern auch gepflegt werden. Der Eindruck einer neuen Oberfläche soll auch nach mehreren Jahren der Benutzung erhalten bleiben oder möglichst wieder hergestellt werden. So sollen kleinere Beschädigungen, wie Kratzer oder Risse, durch das Reinigungsmittel ausgebessert werden oder nach der Reinigung zumindest nicht mehr oder weniger deutlich sichtbar sein.

US 6,403,546 B1 offenbart ein Reinigungsmittel für Böden, welches Polymere als Glanzmittel aufweist. Phosphorsäureester von Polyether-modifizierten Alkylalkoholen als Glanzmittel in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen sind aus WO 2014/139984 A1 bekannt.

Neben dem Glanz sollen Reinigungsmittel auch für einen angenehmen Duft im Raum sorgen. Ein Raum, der gerade gereinigt wurde, soll entsprechend geruchlich wahrgenommen werden. Genau dieser Eindruck soll dann auch möglichst lange anhalten.

Es besteht somit Bedarf, nicht nur den durch ein Reinigungsmittel erhaltenen Glanz auf einer Oberfläche möglichst lange beizubehalten, sondern auch ein langanhaltendes Dufterlebnis durch ein tensidhaltiges Reinigungsmittel zu ermöglichen. Zudem sollen Verunreinigungen auf der Oberfläche möglichst einfach und gründlich entfernt werden. Weiter ist es für den Verbraucher bevorzugt, ein Produkt verdünnt anzuwenden, da dies in der Handhabung üblich ist.

In einer ersten Ausführungsform werden diese der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben gelöst durch ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, umfassend wenigstens ein Tensid sowie 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% wenigstens eines Polymers und 0,01 Gew.-% bis 50 Gew.-% wenigstens eines Duftstoffs, wobei das wenigstens eine Polymer ein Glanzpolymer ist und zusammen mit dem wenigstens einen Duftstoff eine verbesserte Haftung auf den gereinigten Oberflächen gegenüber dem Polymer alleine aufweist.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Glanzpolymere zusammen mit bestimmten Duftstoffen beziehungsweise Mischungen von Duftstoffen einen Synergismus ausbilden, der dafür sorgt, dass die Mischung aus Glanzpolymer und Duftstoff eine verbesserte Haftung auf den gereinigten Oberflächen aufweist im Vergleich zu dem Polymer alleine. Die erfindungsgemäße Kombination aus Glanzpolymer und Duftstoff, der eine synergistische Mischung mit dem Glanzpolymer ergibt, ermöglicht ein langanhaltendes Dufterlebnis kombiniert mit einem langanhaltenden Glanz der Oberfläche. Duft und Glanz sind dabei vom Verbraucher länger Wahrnehmbar im Vergleich zu der Verwendung von Glanzpolymeren alleine und vorzugsweise von Duftstoffen alleine ohne entsprechende Glanzpolymere.

Die Gew.-% Angaben in der vorliegenden Beschreibung, falls nicht explizit anders angegeben, beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Das Polymer ist in dem Reinigungsmittel in einem Anteil von 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 50 Gew.-% enthalten. Bei dem Reinigungsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein solches Reinigungsmittel, welches vom Anwender vor der Anwendung (üblicherweise mit Wasser) noch verdünnt wird. Üblicherweise wird dabei eine solche Menge an Reinigungsmitteln mit Wasser verdünnt, bis sich hieraus eine 1 bis 5 %ige Lösung des Reinigungsmittels in Wasser ergibt.

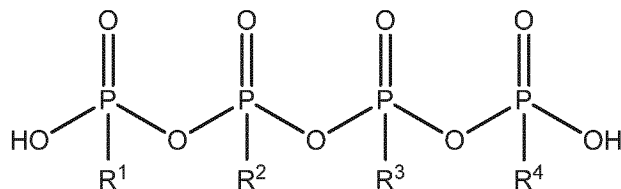
Erfindungsgemäß kann das Reinigungsmittel auch ein Mittel sein, welches ohne weitere Verdünnung angewandt wird. Insbesondere in diesen Fällen weist das Reinigungsmittel das wenigstens eine Polymer in einem Anteil von 0,0001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,0005 Gew.-% bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 Gew.-% bis 1 Gew.-% vorzugsweise von 0,005 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% auf.

Glanzpolymer im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polymer, welches nach dem Auftragen auf eine harte Oberfläche, insbesondere eine nicht saugfähige Oberfläche, den Glanz der Oberfläche verstärkt und mit einem geeigneten Duftstoff eine synergistische Mischung ergibt, durch welche der Glanz länger erhalten bleibt, als ohne den Duftstoff. Oder aber eine saugfähige, harte Oberfläche im Falle der Oberflächenreparatur. In diesem Falle verfüllt das Polymer Kratzer und steigert so den Oberflächenglanz.

Das wenigstens eine Glanzpolymer ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, die Poly(meth)acrylatpolymere, Wachse, Harze, Silicone, Silikonöle, Phosphorsäureester sowie Mischungen dieser umfasst. Vorzugsweise weist das Reinigungsmittel ein Glanzpolymer auf. Es ist jedoch erfindungsgemäß auch möglich, dass das Reinigungsmittel mehrere unterschiedliche Glanzpolymere aufweist. Dabei können beispielsweise mehrere unterschiedliche Wachse oder mehrere unterschiedliche Harze vorhanden sein. Es können jedoch auch beispielsweise Silicone

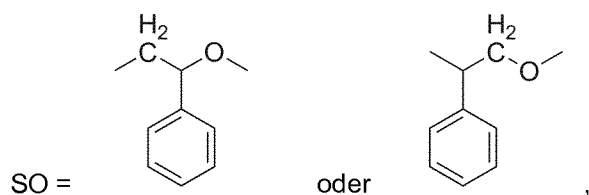
und Phosphorsäureester vorhanden sein. Phosphorsäureester und Silicone sind besonders bevorzugt. Erfindungsgemäß sind die Glanzpolymere keine Tenside.

Besonders bevorzugt umfasst das Reinigungsmittel ein oder mehrere Phosphorsäureester als Glanzmittel, wobei der Phosphorsäureester bevorzugt ein Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols oder dessen Salzes mit der folgenden allgemeinen Formel 1



Formel 1

ist, 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 =

oder

EO = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,PO = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ undBO = $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ist 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.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Verbindungen, wie beispielsweise Polyether, beschrieben, die verschiedene Einheiten mehrfach aufweisen können, so können diese statistisch verteilt (statistisches Oligomer) oder geordnet (Blockoligomer) in diesen Verbindungen

vorkommen. Angaben zur Anzahl von Einheiten in solchen Verbindungen sind als Mittelwert, gemittelt über alle entsprechenden Verbindungen zu verstehen.

Es können somit die Einheiten SO, EO, PO und BO in beliebiger Reichenfolge vorkommen.

Grundsätzlich werden die Einheiten jedoch nicht durchmischt, so dass sich beispielsweise folgende Möglichkeiten für R^1 , R^2 , R^3 und R^4 neben $-OH$ ergeben:

$R-O-(SO)_a-(EO)_b-(BO)_d-(PO)_c-$, $R-O-(SO)_a-(BO)_d-(EO)_b-(PO)_c-$, $R-O(BO)_d-(SO)_a-(EO)_b-(PO)_c-$,
 $R-O-(EO)_b-(SO)_a-(PO)_c-(BO)_d-$, $R-O-(PO)_c-(BO)_d-(EO)_b-(SO)_a-$ usw.

Die genannten Phosphorsäuren sind insbesondere deshalb bevorzugt, da sie bereits in geringen Konzentrationen einen Glanzeffekt hervorrufen. Dabei weisen die Reinigungsmittel weder einen schmierenden noch irisierenden Effekt auf, noch bleibt ein klebriger Film auf der Oberfläche, nachdem diese mit einem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel gereinigt wurde. Weiterhin vorteilhaft ist es, dass die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel auch mit hartem Wasser eingesetzt werden können. Zudem reduzieren die Phosphorsäureester die Fleckenbildung auf Oberflächen bei Trocknung, wobei gleichzeitig die Trocknungszeiten im Vergleich zu Reinigungsmitteln, die keine erfindungsgemäßen Phosphorsäureester enthalten, nicht wesentlich verlängert sind. Zudem weisen die die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, welche die bevorzugten Phosphorsäureester als Glanzpolymer aufweisen, eine sehr gute Stabilität auf.

Sind in den nachfolgenden Bereichen 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 unter Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten, Bereichen oder Verbindungen erhalten werden können.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel weist den wenigstens einen Duftstoff in einem Anteil von 0,01 Gew.-% bis 50 Gew.-% auf, insbesondere in einem Anteil von 0,05 Gew.-% bis 45 Gew.-%. Ist das Reinigungsmittel ein solches Mittel, welches vom Anwender noch verdünnt wird, so liegt der Anteil an wenigstens einem Duftstoff vorzugsweise im Bereich von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 12 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%. Ist das Reinigungsmittel derart, dass es unverdünnt oder nur in geringer Verdünnung angewandt wird, weist es bevorzugt einen Duftstoffgehalt von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 7 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 2 Gew.-% auf.

Der Duftstoff kann erfindungsgemäß ein Duftstoff oder eine Mischung unterschiedlicher Duftstoffe sein. Bevorzugt wird eine Mischung unterschiedlicher Duftstoffe verwendet. Es werden solche

Duftstoffe eingesetzt, die zusammen mit dem Glanzpolymer eine synergistische Wirkung aufweisen, wodurch insbesondere das Polymer und vorzugsweise auch der Duftstoff besonders gut auf der zu reinigenden Oberfläche haften. Der Duftstoff ermöglicht eine verbesserte Haftung des Polymers an der zu reinigenden Oberfläche. Besonders bevorzugt haftet der Duftstoff zusammen mit dem Polymer ebenfalls besser an der Oberfläche als ohne das Polymer, so dass sich besonders bevorzugt ein synergistischer Effekt nicht nur für die Haftung des Polymers sondern auch für die Haftung des Duftstoffs auf der Oberfläche ergibt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren beziehungsweise Fettalkohole beziehungsweise deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren beziehungsweise Alkohole beziehungsweise 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 beziehungsweise 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 Linné 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.

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

Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf das gesamte Mittel. Dabei beziehen sich diese prozentualen Mengenangaben auf Aktivgehalte. Angaben in Gew.-% beziehen sich unmittelbar auf den Anteil an Aktivsubstanz. Alle %-Angaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, soweit nicht explizit anders angegeben.

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 unabhängig voneinander ungleich oder gleich sein.

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 $c = d = 0$.

Besonders vorteilhafte, erfindungsgemäße Phosphorsäureester sind dadurch gekennzeichnet, dass R ausgewählt ist aus linearen, gesättigten Alkylresten mit 1 bis 16, insbesondere 6 bis 16, vorzugsweise von 8 bis 14 oder von 11 bis 13 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt ist R eine Mischung aus linearen, gesättigten Alkylresten mit 12 und 14 Kohlenstoffatomen.

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.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel weist wenigstens einen Duftstoff, vorzugsweise Mischungen unterschiedlicher Duftstoffe, auf, welche zusammen mit dem wenigstens einen Glanzpolymer für das wenigstens eine Glanzpolymer und vorzugsweise auch für den wenigstens einen Duftstoff gegenüber dem Glanzpolymer alleine eine verbesserte Haftung auf der zu reinigenden Oberflächen aufweisen.

Erfindungsgemäß kann der Duftstoff über eine ungesättigte C-C-Bindung, also eine Doppelbindung oder einer Dreifachbindung verfügen. Erfindungsgemäß wird in diesem Fall von Duftstoffalkenen gesprochen. Geeignete Duftstoffalkene sind beispielsweise Benzylcinnamat, Zimtalkohol, Ambrettolid, Isoeugenolacetat, Hexenylbenzoat, Phenylethylcinnamat, Aldehyd C11en, Amylzimtaldehyd, Dipenten, Zimtaldehyd, Undecylen, 2-Hexenol, Dihydromyrcenol, Hexylzimtaldehyd, Acedyl, Propidyl, 9-Decenol, Citraldiethylacetal, Citrusal, Geranial, Neral, Lyrall, Allyljonon, Hexenylsalicylat, Allylamilglycolat, Brahmanol, Phenylacetat, Citronellol,

Citronellylacetat, Cyclomethylencitronellol, Cinnamylacetat, Linalool, Linalylformiat, Linalylacetat, Jasmon, Undecavertol, Myrcenylacetat, Baccanol, Nerolidol, Allylhexanoat, Allylheptanoat, Ethyllinalool, Epiton, Gyran, Neolavandat, Iso-E-Super, Precyclemon, Polysantol, Benzylidenacetone, Isoeugenol, Eugenol, Geraniol, Triplal, Allylphenylacetat, 3-Dodecenal, alpha-Methylionon, alpha-Jonon, beta-Jonon, Farnal, Sandalore, Tangerinol, Karanal, Dihydroisjasmon, Leguminal, Diantheme, Hexenylcapronat, Hexenylisovalerat, Nerylacetat, Maltol, Cyclopiden, Citronellal, Ebanol, Vetiverylacetat, Farnesol, Butylzimtaldehyd, Rosenoxid, Isopentyrat, Dupical, Vernaldehyd, Isobutylangelat, Isobutyltiglat, Melonal, Ambrinol, Dynascon, Koavone, Neroloxid, Nectaryl, Anethol, Spiroflor, Cyclovertal, Fleuroxen, Vertosin, Myrcen, Isopulegol, gamma-Terpinen, 4-Terpinen-1-ol, Ocimen, Valencen, gamma-Cadinen, delta-Caren, alpha, Cedren, Carveol, Farnesen, Perillaaldehyd, Myrtenal, Myrtenol, Germacren, Citronellylformiat, Geranylformiat, Citronellylpropionat, Geranylbutyrat, Geranylpropionat, Carveol, Propylangelat, alpha-Pinen, alpha-Terpinen, Limonen, beta-Bisabolen, Humulen, Terpinolen, Phellandren, Trichodien, beta-Asaron, alpha-Thujen, beta-Methylionon, Vetiverol, beta-Vetiven, gamma-Vetiven, Methyljasmonat, Methylzimtaldehyd, 2,6-Nonadienal, Sandalmysor, Gergamal, alpha, Patchoulen, Dihydrolinalool, Clariton, Prenylisobutytrat, Terrestral, Liminal, Octalynol, Azarbre, Azuril, Bigaradoxid, Dimethyloctanon, Giviescon, Isocyclocitral, Geranylethylether, Isoamylcinnamat, Dihydrolinalylacetat, Isofreshal, Floral Super, Terpinylmethylether, Greenylisobutytrat, und insbesondere Limonen, alpha-Phellandren, beta-Phellandren, alpha-Pinen, beta-Pinen, Camphen, Caryophyllen, Longifolen, Ocimen, alpha-Terpinen, beta-Terpinen, gamma-Terpinen, alpha-Terpineol, delta-Terpineol, gamma-Terpineol, beta-Terpineol, alpha-Citronellol, beta-Citronellol, alpha-Citronellal, beta-Citronellal, Linalool, Geraniol, Santalol, Hasmigone, Carvon, 2-Caren, 3-Caren, 4-Caren, Elemol und/oder Curcumen.

Erfindungsgemäße Duftstoffe können ebenfalls eine Ketongruppe beziehungsweise ein Aldehydgruppe aufweisen. Hier wird erfindungsgemäß von Duftketonen beziehungsweise Duftaldehyden gesprochen. Als Duftaldehyde oder Duftketone können alle üblichen Duftaldehyde und Duftketone eingesetzt werden, die typischerweise zur Herbeiführung eines angenehmen Duftempfindens eingesetzt werden. Geeignete Duftaldehyde und Duftketone sind dem Fachmann allgemein bekannt. Die Duftketone können alle Ketone umfassen, die einen erwünschten Duft oder ein Frischeempfinden verleihen können. Es können auch Gemische unterschiedlicher Ketone eingesetzt werden. Einsetzbare Ketone sind beispielsweise alpha-Damascon, delta-Damascon, Iso-Damascon, Carvon, gamma-Methylionon, Iso-E-Super, 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Benzylacetone, beta Damascon, Damasconenon, Methylidihydrojasmonat, Methylcedrylon, Hedion und Gemischen davon. Aldehyde können beliebige Aldehyde sein, die entsprechend der Duftketone einen gewünschten Duft oder eine Frischeempfinden vermitteln. Es kann sich wiederum um einzelne Aldehyde oder Aldehydgemische handeln. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Melonal, Triplal, Ligustral, Adoxal, Lilial und so weiter. Die Duftaldehyde und Duftketone können

eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, ethylenisch ungesättigte Struktur oder eine Kombination dieser Strukturen aufweisen. Es können ferner weitere Heteroatome oder polycyclische Strukturen vorliegen. Die Strukturen können geeignete Substituenten wie Hydroxyl- oder Aminogruppen aufweisen.

Geeignete Duftstoffe vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, 1-Oxacyclohexadec-12-en-2-on und so weiter, wobei p-tert-Butylcyclohexylacetat und 1-Oxacyclohexadec-12-en-2-on besonders bevorzugt sind.

Duftstoffverbindungen vom Typ der Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Terpene wie Limonen und Pinen. Geeignete Duftstoffe vom Typ Ether sind beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan. Geeignete Duftstoffalkohole sind beispielsweise 10-Undecen-1-ol, 2,6-Dimethylheptan-2-ol, 2-Methylbutanol, 2-Methylpentanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Phenylpropanol, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol (Citronellol), Benzylalkohol und so weiter, wobei Citronellol und Benzylalkohol insbesondere bevorzugt sind. Der Duftstoff, beziehungsweise die Duftstoffe, können linear oder zyklisch sein oder lineare oder zyklische Strukturelemente aufweisen. Bevorzugt weist der erfindungsgemäß eingesetzte Duftstoff keine bicyclische oder polycyclische Struktur auf. Besonders bevorzugt wird eine Mischung an Duftstoffen eingesetzt, wobei Mischungen aus Duftstoffalkoholen und Duftstoffe vom Typ der Ester besonders bevorzugt sind.

Duftstoffe können auch natürliche Duftstoffgemische sein, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind. Bei den Duftstoffen kann es sich auch um ätherische Öle, wie zum Beispiel Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl und so weiter handeln.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel sind insbesondere wässrige Formulierungen, wobei unter dem Begriff „wässrig“ ein Wassergehalt von 10 Gew.-% oder mehr, insbesondere von mindestens 30, bevorzugt 80, besonders bevorzugt 90 Gew.-% Wasser bezogen auf die Gesamtformulierung verstanden wird.

Neben dem wenigstens einen Glanzpolymer und dem wenigstens einen Duftstoff enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel mindestens ein Tensid, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tensiden sowie Gemischen derselben. Die in dem Reinigungsmittel enthaltenen Tenside können jedes Tensid sein, das für die Verwendung in Reinigungsmitteln bekannt ist.

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycoether, Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, endgruppenverschlossene Polyglycoether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymere, Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglycoether.

Eine weitere wichtige Klasse nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, sind die Polyol-Tenside und hier besonders die Glykotenside (Zuckertenside), 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 C₈- 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). Daneben sind auch die Fettalkoholalkoxylate (Fettalkoholpolyglycoether) bevorzugt, insbesondere mit Ethylenoxid (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₈₋₂₂-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30, vorzugsweise ethoxylierte C₁₂₋₂₂-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt 12 bis 28, insbesondere 20 bis 28, besonders bevorzugt 25, beispielsweise C₁₆₋₁₈-Fettalkoholethoxylate mit 25 EO.

Zusätzlich oder unabhängig von dem nichtionischen Tensid kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel mindestens ein Anionensid 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-C₈-C₁₈-Alkylester, Sulfosuccinamate, Sulfosuccinamide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate sowie α -Sulfofettsäuresalze, Acylglutamate, Monoglyceriddisulfate und Alkylether des Glycerindisulfats.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die linearen Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate und/oder Fettalkoholethersulfate, insbesondere die Fettalkoholsulfate. Fettalkoholsulfate sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an entsprechenden Alkoholen, während Fettalkoholethersulfate Produkte von Sulfatierungsreaktionen 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 Gemische 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-C₁₀₋₁₈-Alkylbenzolsulfonat. Bevorzugte Olefinsulfonate weisen eine Kohlenstoffkettenlänge von 14 bis 16 auf.

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- beziehungsweise Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure.

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

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 C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

Weiterhin geeignet sind Biotenside und insbesondere Glycolipide als Amphotenside. Biotenside sind Tensidmoleküle, die auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, beispielsweise aus Pflanzenöl- und Zuckersubstraten, hergestellt werden können. Bevorzugte Biotenside sind Glycolipide, welche beispielsweise unter dem Handelsnamen Sophoclean® (Firma Givaudan) oder Rewoform®SL 446 (Firma Evonik) kommerziell erhältlich sind. Vorzugsweise umfasst das Glycolipid ein Rhamnolipid und/oder ein Sophorolipid. Bevorzugt sind weiterhin Cellobioselipide, Mannosylerythritolipide und Trehaloselipide. Weist die Zusammensetzung eine Mischung unterschiedlicher Tenside auf, wobei eines der in dieser Tensidmischung enthaltenen Tenside ein Biotensid ist, so beträgt der Anteil an Biotensid und insbesondere Glycolipid in dieser Tensidmischung 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 Gew.-% bis 70 Gew.-%.

Geeignete Kationtenside sind unter anderem 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 Didecyldimethylammoniumchlorid, 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 beziehungsweise dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Geeignete Tenside sind beispielsweise in WO 2004/055720 A1 ausführlich beschrieben. Auf die Offenbarung auf den Seiten 8 bis 24 wird ausdrücklich Bezug genommen.

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.

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.

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.

Erfindungsgemäß einsetzbarere 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.

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.

In einer Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel ein wässriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere für Böden. 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 von 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere von 3 bis 8 Gew.-%.

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 Duftstoff 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 Kälte-trübungs- und Klarpunkt des erfindungsgemäßen Mittels.

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, das heißt die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die - gegebenenfalls einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten - C₂₋₆-Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykoether 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.

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INC* 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, Pentyleneglykol, 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.

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.

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

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.

Als Lösungsvermittler insbesondere für Duftstoff und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine eingesetzt werden.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe (Builder) enthalten, insbesondere Silikate, Carbonate, organische Co-Builders und auch Phosphate. Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Reinigungsmittel frei von Phosphaten.

Unter den Silikaten sind zum einen kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 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.

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

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- beziehungsweise Pentakaliumtriphosphat (Natrium- beziehungsweise 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 $(\text{HPO}_3)_n$ 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), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sowie die durch Kondensation des NaH_2PO_4 beziehungsweise des KH_2PO_4 entstehen höhermolekularen Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- beziehungsweise Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- beziehungsweise 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.

Als organische Co-Builder können insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Co-Builder (siehe unten) sowie Phosphonate enthalten sein.

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, Nitritotriessigsäure (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.

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.

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.

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

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 beziehungsweise Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Acrolein und Vinylacetat auf.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen, insbesondere Polyasparaginsäuren beziehungsweise 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 beziehungsweise 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.

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 beziehungsweise deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- beziehungsweise Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natrium Salz 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, beispielsweise als Hexanatriumsalz der EDTMP beziehungsweise 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.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Co-Builder in den Mitteln enthalten sein.

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 beziehungsweise 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. %.

In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln 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 (*INC/* 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 *INC* 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.

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.

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 Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n-

beziehungsweise 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.

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 beispielsweise Paraffin), UV-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, weitere Trübungsmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Bitterstoffe, Konservierungsmittel (beispielsweise 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 Bronopol-haltige Gemische wie Preventol® (ex Lanxess) oder Parmetol® (ex Schülke & Mayr)), Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel, Duftstoffe sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende Additive (beispielsweise 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 beispielsweise Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie beispielsweise 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.

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.-%.

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 beziehungsweise Sanitation von der antimikrobiellen Wirkung des

angewendeten Mittels abhängig, die mit abnehmendem Gehalt an antimikrobiellem Wirkstoff beziehungsweise zunehmender Verdünnung des Mittels zur Anwendung abnimmt.

Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise antimikrobielle Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren beziehungsweise 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-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 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 können gleichfalls in erfindungsgemäßen Reinigungsmittelprodukten enthalten sein. Als solche können im Wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

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.

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.

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.

Das Reinigungsmittel 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.

Weiterhin können in enzymhaltigen Reinigungsmitteln 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 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 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 Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

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

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 Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (*Chelatoren*, *INCI* Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure beziehungsweise die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

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

Die erfindungsgemäße Verwendung auf Oberflächen ist insbesondere für harte Oberflächen, wie Fußböden, einschließlich Fliesen, Lamine, 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. Bevorzugt handelt es sich um möglichst waagerechte Oberflächen, auf welchen das Reinigungsmittel aufgetragen und dort trocknen kann, wodurch besonders gute Ergebnisse erzielt werden.

Ebenfalls erfasst durch die vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zum Erzeugen von Glanz und Duft 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.

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.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel wird im nachfolgenden Ausführungsbeispiel hinsichtlich seiner Wirkung in nicht limitierender Weise beschrieben.

Beispiel 1:

Es wurde als Beispielsreinigungsmittel eine wässrige Lösung mit Texapon® 842 (von der Fa. BASF SE) als anionisches Tensid hergestellt. Das Wasser hatte eine Härte von 16 ° dH.

Es wurde eine Duftstofflösung, die 0,1 % Taiga Plus® 3349P (ex Lucta) beziehungsweise 0,1 % Veludo® 162245 GP (ex Firmenich) aufwies, hergestellt. Jede diese Duftstoffmischungen wurde mit Rewocare® HGP (Fa. Evonik) versehen, einem Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols, welches der allgemeinen Formel 1 entsprach.

Somit ergaben sich die folgenden fünf Zusammensetzungen:

- Z1 0,1 % Polymer
- Z2 0,1 % Taiga Plus
- Z3* 0,1 % Taiga Plus und 0,1 % Polymer
- Z4 0,1 % Veludo
- Z5* 0,1 % Veludo und 0,1 % Polymer

(* Z3 und Z5: erfindungsgemäß)

Alle diese Zusammensetzungen befanden sich in wässriger Lösung in 0,1 % Texapon® 842 Lösung. Der pH-Wert wurde auf etwa 5,5 eingestellt, um Einflüsse des pH-Wertes auszuschließen.

Die Proben wurden auf 35 °C vorgewärmt. Mittels einer QCM-D Messung (QCM-D Messgerät der Firma Q-Sense) wurde eine Untersuchung durchgeführt, in welcher Glassensoren, deren Oberflächen mit Keramik chemisch vergleichbar ist, analysiert. Hierdurch konnten Mengen, die sich auf einer bestimmten Oberfläche in einem bestimmten Zeitraum absetzen, bestimmt werden. Die jeweilige Zusammensetzung wurde dabei über einen Zeitraum von 90 min über die Probe geleitet. Der maximale Wert war bereits nach wenigen Minuten erreicht. Zur Absicherung der Ergebnisse wurde der Fluss über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 35 °C durchgeführt. Dies entspricht der durchschnittlichen Reinigungstemperatur bei der Reinigung von harten Oberflächen. Die Proben der Q-CMD Messung wurden auf diese Temperatur eingestellt, in dem Wasser (mit 16 °dH) über diese geleitet wurde.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Zusammensetzungen	Absorbierte Menge während des Durchflusses
Z1	0,46
Z2	0,24
Z3*	0,73
Z4	1,93
Z5*	1,88

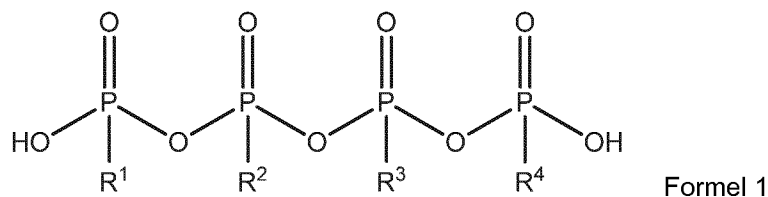
*erfindungsgemäße Zusammensetzungen, welche Glanzpolymer und synergistisch wirkende Duftstoffmischung aufweisen

Es konnte gezeigt werden, dass in synergistischer Kombination mit einem Duftstoff ein Glanzpolymer besser auf einer Oberfläche haftet als ohne den Duftstoff. Beide eingesetzten Duftstoffmischungen ermöglichten eine verbesserte Haftung des Polymers auf der Oberfläche gegenüber dem Polymer alleine. Dabei ermöglichten Duftstoffgemische, welche keine bityklischen Strukturen aufweisen, wie dies bei Veludo® vorliegt, einen besonders guten Effekt auf.

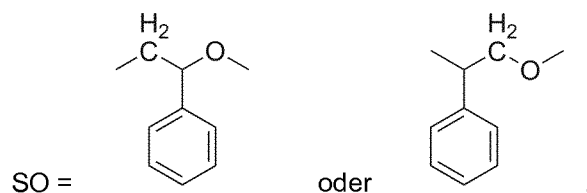
Insbesondere geeignet waren Duftstoffverbindungen, welche Ester und Alkohole als Duftstoffe aufwiesen, wobei diese keine bityklischen Strukturen enthielten.

Patentansprüche

1. Verdünnbares Reinigungsmittel für harte Oberflächen umfassend wenigstens ein Tensid sowie 0,01 Gew.-% bis 70 Gew.-% wenigstens eines Polymers und 0,01 Gew.-% bis 50 Gew.-% wenigstens eines Duftstoffs, wobei das wenigstens eine Polymer ein Glanzpolymer ist und wobei bevorzugt dieses zusammen mit dem wenigstens einen Duftstoff eine verbesserte Haftung auf den gereinigten Oberflächen gegenüber dem Polymer alleine aufweist.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Glanzpolymer ausgewählt ist aus der Gruppe, die Poly(meth)acrylatpolymere, Wachse, Harze, Silicone, Phosphorsäureestern sowie Mischungen dieser umfasst.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Phosphorsäureester ein Phosphorsäureester eines Polyether-modifizierten Alkylalkohols oder dessen Salzes mit der folgenden allgemeinen Formel 1



ist, 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 $-OH$,



EO = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,

PO = $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ und

BO = $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ist 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.

4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (a) das Mittel in fester Form vorliegt; oder
 - (b) das Mittel in flüssiger Form vorliegt.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 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.
6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, 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.
7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel ein flüssiges, wässriges Reinigungsmittel ist.
8. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel ein pulverförmiges Reinigungsmittel ist.
9. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Reinigungsmittels im Bereich von 5 bis 11,5, vorzugsweise 7 bis 11,3 liegt.
10. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Duftstoff wenigstens ein Duftstoffester und/oder wenigstens ein Duftstoffalkohol und insbesondere keine bityklischen Strukturen aufweist.
11. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Erzeugung von Glanz und Duft auf einer damit gereinigten harten Oberfläche.
12. Verfahren zum Erzeugen von Glanz auf einer harten, vorzugsweise nicht saugfähigen Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf die Oberfläche aufgetragen und optional darauf verrieben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/081844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/37 C11D3/50
ADD. C11D3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 821 470 A1 (BECKER BERNHARD [DE]; BECKER HERMANN [DE]; BECKER PETER PHILIPP [DE]) 7 January 2015 (2015-01-07)	1,4-12
Y	example 2 paragraphs [0067] - [0078] -----	2,3
X	US 2014/274863 A1 (TROSIN ANNIKA [DE] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18)	1-12
Y	claim 1; examples Form-5A paragraphs [0098] - [0105], [0118], [0125] - [0144] -----	2,3
Y	US 2015/376551 A1 (TACHIKAWA KAORU [CH] ET AL) 31 December 2015 (2015-12-31) paragraphs [0098] - [0096], [0100] - [0106]; claims 1-15; examples 1, 3; table 1 -----	2,3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2018

Date of mailing of the international search report

01/03/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Agra-Gutierrez, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/081844

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2821470	A1	07-01-2015	NONE

US 2014274863	A1	18-09-2014	BR 102014006355 A2 21-10-2014
			CN 104045822 A 17-09-2014
			DE 102013204605 A1 18-09-2014
			EP 2778170 A1 17-09-2014
			JP 2014181236 A 29-09-2014
			US 2014274863 A1 18-09-2014

US 2015376551	A1	31-12-2015	DE 102013204824 A1 18-09-2014
			EP 2970828 A1 20-01-2016
			KR 20150127234 A 16-11-2015
			US 2015376551 A1 31-12-2015
			WO 2014139984 A1 18-09-2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D3/37 C11D3/50

ADD. C11D3/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 821 470 A1 (BECKER BERNHARD [DE]; BECKER HERMANN [DE]; BECKER PETER PHILIPP [DE]) 7. Januar 2015 (2015-01-07)	1,4-12
Y	Beispiel 2 Absätze [0067] - [0078] -----	2,3
X	US 2014/274863 A1 (TROSIN ANNIKA [DE] ET AL) 18. September 2014 (2014-09-18)	1-12
Y	Anspruch 1; Beispiele Form-5A Absätze [0098] - [0105], [0118], [0125] - [0144] -----	2,3
Y	US 2015/376551 A1 (TACHIKAWA KAORU [CH] ET AL) 31. Dezember 2015 (2015-12-31) Absätze [0098] - [0096], [0100] - [0106]; Ansprüche 1-15; Beispiele 1, 3; Tabelle 1 -----	2,3



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2018

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Agra-Gutierrez, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/081844

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2821470	A1	07-01-2015	KEINE

US 2014274863	A1	18-09-2014	BR 102014006355 A2 21-10-2014
			CN 104045822 A 17-09-2014
			DE 102013204605 A1 18-09-2014
			EP 2778170 A1 17-09-2014
			JP 2014181236 A 29-09-2014
			US 2014274863 A1 18-09-2014

US 2015376551	A1	31-12-2015	DE 102013204824 A1 18-09-2014
			EP 2970828 A1 20-01-2016
			KR 20150127234 A 16-11-2015
			US 2015376551 A1 31-12-2015
			WO 2014139984 A1 18-09-2014
