

(19)



(11)

EP 2 129 760 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
27.07.2016 Patentblatt 2016/30

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) **C11D 11/00** (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) **C11D 3/34** (2006.01)
C11D 3/28 (2006.01) **C11D 3/36** (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01) **C11D 3/32** (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08735745.5**

(22) Anmeldetag: **03.04.2008**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2008/053996

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/119833 (09.10.2008 Gazette 2008/41)

(54) MITTEL ZUR BEHANDLUNG HARTER OBERFLÄCHEN

PRODUCT FOR TREATING HARD SURFACES

AGENTS DE TRAITEMENT DE SURFACES DURES

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

(30) Priorität: **03.04.2007 DE 102007016389**
21.05.2007 DE 102007023871
14.08.2007 DE 102007038452

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.2009 Patentblatt 2009/50

(60) Teilanmeldung:
12166940.2 / 2 487 231

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

(72) Erfinder:

- **SCHIEDEL, Marc-Steffen**
40597 Düsseldorf (DE)
- **WARKOTSCH, Nadine**
40593 Düsseldorf (DE)
- **MIDDELHAUVE, Birgit**
40789 Monheim (DE)
- **LÜKEN, Matthias**
40479 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-00/77138 **WO-A-03/095530**
WO-A-2005/058863 **WO-A-2006/069742**
WO-A-2006/127882 **US-A1- 2004 034 911**

EP 2 129 760 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Behandlungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Reinigungsmittel für harte Oberflächen sowie Mittel, welche Oberflächen vor Verschmutzung schützen und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche erleichtern.

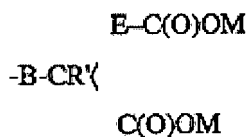
[0002] Sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich kommen in vielfältigen Ausgestaltungen harte Oberflächen vor, welche der Einwirkung unterschiedlichster Arten von Schmutz ausgesetzt sind. Beispielhaft seien hier lediglich die Oberflächen von Wand- und Bodenfliesen, Fensterglas, Kücheneinrichtungen und Sanitärkeramik genannt. Zur Reinigung solcher Oberflächen werden seit langer Zeit tensidhaltige Mittel benutzt, deren Reinigungswirkung in erster Linie auf der Fähigkeit von Tensiden beruht, Schmutzpartikel zu solubilisieren und damit von der Oberfläche ablösbar beziehungsweise abspülbar zu machen. Je nach Art der Oberfläche und der Art des Schmutzes kann der Schmutz an der Oberfläche jedoch ausgesprochen stark anhaften. Dies gilt umso mehr, wenn die Anschmutzung längere Zeit an der Oberfläche verbleibt und damit durch Alterungsprozesse die Anhaftung weiter verstärkt wird. Als Folge kann der Schmutz sehr schwer entfernbar werden und damit einen hohen Aufwand beim Reinigen verursachen. Daher hat man in der jüngeren Zeit mit zunehmender Intensität nach Mitteln gesucht, um nicht nur die Reinigungskraft von Reinigungsmitteln zu verbessern, sondern die Verschmutzung von Oberflächen bereits im Ansatz zu verhindern oder zumindest zu erschweren.

[0003] So wurden für verschiedene harte Werkstoffe Verfahren entwickelt, mit welchen diese bereits während des Herstellungsprozesses mit einer schmutzabweisenden Ausrüstung versehen werden. Solche Permanentausrüstungen lassen sich jedoch nur durch aufwendige Verfahren erzeugen und sind in der Regel nur für neue Materialien verfügbar, welche bereits herstellerseitig so ausgerüstet werden.

[0004] Daneben wurden jedoch auch Mittel gefunden, mit denen Oberflächen nachträglich und auf eine auch in einem Haushalt durchführbare Weise so ausgerüstet werden können, dass sie zumindest für eine gewisse Gebrauchsdauer weniger leicht verschmutzen beziehungsweise sich leichter reinigen lassen.

[0005] Von besonderem praktischen Interesse ist eine Erleichterung und Verbesserung der Reinigung und eine Vorbeugung gegen Neuanschmutzung im Bereich der Sanitärkeramik. Bei der Reinigung einer Spültoilette müssen vor allem Kalk und Urinstein sowie an der Keramik haftende Fäkalreste über Fäkalschmutz gut, wobei allerdings mechanisch, also unter Zuhilfenahme einer Toilettenbürste, auf die WC-Oberfläche eingewirkt werden muß. Dieser mechanische Aufwand erhöht sich noch bei älteren, bereits angetrockneten Anschmutzungen, wobei auch schon feuchter Fäkalschmutz hartnäckig auf keramischen Materialien anhaften kann.

[0006] Die internationale Patentanmeldung WO 03/095530 A1 betrifft Haushaltspflegemittel mit dicarboxyfunktionalen Polyorganosiloxanen der Formel $X(R^4 R^5 Si O)_p (R^6 A Si O)_q Y$, in der X für eine Triorganosiloxyl-Endgruppe der Formel $R^1 R^2 R^3 SiO-$ oder für $-OH$ steht, Y für eine Triorganosilyl-Endgruppe der Formel $-SiR^3 R^2 R^1$ oder für $-H$ steht, R^1 bis R^6 für ein lineares oder verzweigtes C1-C8 Alkyl- oder Phenylradikal stehen, A für ein Dicarbonsäureradikal der Formel



steht, worin B für einen Alkylrest mit 2 bis 30 C-Atomen steht, R' für Wasserstoff oder ein Alkylradikal mit 1 bis 30 C-Atomen steht und E fehlt oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen ist, und M H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein Kation ist, p ein gemittelter Wert von 0 bis 1000 ist und q ein gemittelter Wert von 1 bis 100 ist und das Zahlenverhältnis der Endgruppen Z und W zur Summe der Endgruppen X und Y von 0/100 bis 75/100 beträgt. Aus der Patentanmeldung WO 2006/005358 A1 sind Copolymere bekannt, die aus mindestens je einem anionischen Vinylmonomer, einem Vinylmonomer mit einer quaternären Ammoniumgruppe oder einer tertiären Aminogruppe, und einem nichtionischen hydrophilen Vinylmonomer oder einem polyfunktionellen Vinylmonomer bestehen. Diese Copolymere eignen sich als verschmutzungshemmende Komponenten in Reinigungsmitteln und sind beispielsweise gegenüber Fäkalanschmutzungen wirksam.

[0007] Eine möglichst über die einmalige Benutzung hinausgehende, längeranhaltende Sauberkeit der Toiletteninnenseite gegenüber neuer Fäkalanschmutzung ist jedoch auch mit diesen Reinigern nicht in völlig befriedigender Weise zu erzielen.

[0008] Ein weiteres Problem kann sich daraus ergeben, dass Toilettenreinigungsmittel zur besseren Kalklösung nicht selten nach dem Auftragen längere Zeit, oftmals mehrere Stunden oder gar über Nacht, zum Einwirken auf der Keramik belassen werden. Dabei sind die Formulierungen in der Regel zur Verbesserung der Haftung an der Keramik verdickt. Beim längeren Einwirken bildet sich dann auf der Oberfläche ein Film, der aufgrund der Produkteinfärbung meist farbig ist und nach dem Eintrocknen nur schwer zu entfernen ist.

[0009] Harte Oberflächen, welche immer wieder der Einwirkung von Feuchtigkeit unterliegen, werden häufig von Mikroorganismen besiedelt, und es kommt zur Ausbildung von Biofilmen. Biofilme bestehen aus einer dünnen Schleimschicht (Film), in der Mikroorganismen (z.B. Bakterien, Algen, Pilze, Protozoen) eingebettet sind. Dies kann nicht nur ein hygienisches, sondern auch ein ästhetisches Problem darstellen. Als Gegenmittel werden häufig bakterizide Stoffe eingesetzt. Dies ist jedoch nicht immer unproblematisch im Hinblick auf die ökotoxikologischen Eigenschaften vieler dieser Stoffe und die damit verbundenen Beschränkungen bei ihrer Anwendung. Darüber hinaus tragen Biofilme zur Entstehung unangenehm riechender Stoffe bei und sind daher eine Quelle unerwünschter Schlechtgerüche, insbesondere im Sanitärbereich.

[0010] Mittel zur Behandlung harter Oberflächen müssen darüber hinaus weitere Anforderungen erfüllen. So ist es wichtig, dass nach der Behandlung der Oberfläche deren Erscheinungsbild nicht beeinträchtigt ist. Hier geht es insbesondere um den Erhalt des Glanzes von Oberflächen, welche im ursprünglichen beziehungsweise sauberen Zustand einen Glanz aufweisen, und um die Vermeidung von Rückständen des Behandlungsmittels, beispielsweise in Form von Streifen oder Schlieren.

[0011] Schließlich bestand ein Bedürfnis nach Verfahren und Mitteln, um eine harte Oberfläche schmutzabweisend auszurüsten und/oder die Ablösung von Schmutz zu erleichtern, wo diese Wirkungen wahlweise in einem eigenständigen Oberflächenbehandlungsverfahren erzielt werden können, oder aber im Zuge eines üblicherweise anfallenden Reinigungsverfahrens.

[0012] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, den eingangs geschilderten Nachteilen des Stands der Technik zumindest teilweise abzuwehren. Insbesondere lag die Aufgabe in der Verbesserung der Entfernbarkeit von Fäkalschmutz und Biofilmen von harten Oberflächen, insbesondere WC-Keramik, sowie der Vorbeugung gegen Neubildung derartiger Anschmutzungen an solchen Oberflächen.

[0013] Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen, aber auch die bei deren Herstellung einsetzbaren Vorläuferverbindungen vom Typ der reaktiven cyclischen Carbonate und Harnstoffe besonders geeignet sind, um eine damit behandelte Oberfläche vor Verschmutzung zu schützen und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche zu erleichtern.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung einer oder mehrerer Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR¹,

Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können,

R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und -NR²- enthalten kann,

R² ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

R³ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, oder deren Säureadditionsverbindungen und/oder Salzen zur Behandlung einer harten Oberfläche, wobei die behandelte Oberfläche vor Verschmutzung geschützt und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche erleichtert wird, und/oder zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels für eine harte Oberfläche.

[0015] Im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei harten Oberflächen beispielsweise um Oberflächen von Stein- oder Keramikmaterialien, Hartkunststoffen, Glas oder Metall. Es kann sich um harte Oberflächen beispiels-

weise von Wänden, Arbeitsoberflächen, Fußböden oder Sanitärgegenständen handeln. Insbesondere betrifft die Erfindung Oberflächen von Keramik, vorzugsweise Sanitärkeramik, und ganz besonders von Toilettenbecken.

[0016] Unter Verschmutzungen sind im Sinne der Erfindung insbesondere Fäkalschmutz und/oder Biofilme zu verstehen.

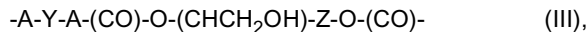
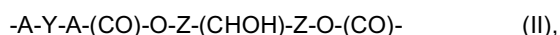
[0017] Der Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten Stoffe verbessert insbesondere die Reinigungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen und bewirkt, dass damit behandelte beziehungsweise gereinigte Oberflächen länger als sauber wahrgenommen werden.

[0018] Insbesondere wenn man die erfindungsgemäß verwendeten Stoffe als Bestandteil von Reinigungsmitteln einsetzt, können sie eine Verbesserung der Reinigungsleistung bewirken, welche sich sowohl in einer leichteren Entfernbarkeit der Verschmutzung, als auch in einer verringerten Wiederanschmutzungsneigung äußert.

[0019] Es wurde beobachtet, dass sowohl die leichtere und schnellere Entfernung von Fäkalschmutz als auch ein verbessertes Abspülen des eingetrockneten (farbigen) Reinigungsmittels selbst möglich ist, wenn der Reinigungsmittelformulierung einer der erfindungsgemäß verwendeten Stoffe zugesetzt wird. Als Arbeitshypothese wird vermutet, dass Reinigungsmittel, die solche Stoffe enthalten, bei der Anwendung einen haltbaren, dünnen Film auf keramischen Oberflächen bilden, der durch Wasser beim Spülen anquellen kann. Trifft Fäkalschmutz auf den Film, so lässt sich der Schmutz beim nächsten Spülgang ohne nennenswerte mechanische Kraft entfernen. In der Regel gelingt dies alleine durch die mechanische Einwirkung des Spülwassers, ohne dass es der zusätzlichen Unterstützung durch die Toilettenbürste bedarf. Lässt man gefärbte Reinigungsformulierungen länger auf die Oberfläche einwirken und kommt es dadurch zu einem gewissen Antrocknen der Formulierung, wird der gebildete farbige Film dennoch leicht und vollständig beim nächsten Spülvorgang entfernt.

[0020] Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können durch Umsetzung von Diisocyanaten, Bis-Chlorameisensäureestern beziehungsweise -amiden oder Phosgen mit das Strukturelement Y enthaltenden Thiolen, Alkoholen oder Aminen erhalten werden. Um polymere Strukturen zu erhalten, weisen diese das Strukturelement Y aufweisenden Ausgangsverbindungen mindestens 2 der genannten funktionellen Gruppen auf. Als Endgruppen kommen Verbindungen in Betracht, die ansonsten dem Strukturelement Y entsprechen, aber nur monofunktionell sind.

[0021] Unter den bevorzugten Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen sind solche, die mindestens ein Strukturelement der Formel (II) oder (III) enthalten:



in denen A und Y die oben genannten Bedeutungen haben und

Z ausgewählt wird aus den zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Diese Strukturelemente können durch Ringöffnung von cyclischen Carbonaten (Kohlensäureestern von vicinalen Diolen) mit das Strukturelement Y enthaltenden Thiolen, Alkoholen oder Aminen erhalten werden.

[0022] Die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung weist vorzugsweise das Strukturelement der Formel (I) mehrmals hintereinander auf, wobei die mehrfach auftretenden sich jeweils entsprechenden Reste A bzw. Y bzw. Z bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich oder verschieden sein können.

[0023] Der Begriff Säureadditionsverbindung bedeutet eine salzartige Verbindung, die durch Protonierung von basischen Gruppen im Molekül, wie insbesondere die gegebenenfalls vorhandenen Aminogruppen, beispielsweise durch Umsetzung mit anorganischen oder organischen Säuren erhalten werden kann. Die Säureadditionsverbindungen können als solche eingesetzt werden oder sich unter Anwendungsbedingungen der oben definierten Verbindungen gegebenenfalls bilden.

[0024] Falls die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung Gruppierungen $-(\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3)-$ enthält, sind übliche Gegenanionen, wie beispielsweise Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, in die Ladungsneutralität gewährleistender Menge anwesend.

[0025] Beim in den Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen vorliegenden Polyorganosiloxan-Strukturelement handelt es sich vorzugsweise um die Struktur $-(\text{SiR}^4_2\text{O})_p-(\text{SiR}^4_2)-$, worin R⁴ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist, und p = 1 bis 999 ist. Vorzugsweise enthalten die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindungen im Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der genannten Polyorganosiloxan-Strukturelemente. Bevorzugt ist R⁴ ein geradkettiger oder cyclischer oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter oder aromatischer C₁- bis C₂₀-, insbesondere C₁-bis C₉-Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und p ist insbesondere 1 bis 199, besonders bevorzugt 1 bis 99. In einer bevorzugten Ausführungsform sind alle Reste R⁴ gleich.

[0026] Bevorzugte erfindungsgemäß verwendete Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorgano-

siloxan-Verbindungen sind linear, das heißt dort sind alle Y-Einheiten im Strukturelement der Formel (I) jeweils zweiwertige Reste. Erfindungsgemäß sind aber auch verzweigte Verbindungen umfasst, worin wenigstens einer der Reste Y drei- oder mehrwertig, bevorzugt vierwertig ist, so dass sich verzweigte Strukturen mit linearen Wiederholungsstrukturen aus Strukturelementen der Formel (I) ausbilden.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform weist in der erfindungsgemäß verwendeten Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung -NR²- und/oder mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung -(N⁺R²R³)- auf. R² und R³ sind dabei vorzugsweise Methylgruppen.

[0028] Eine weitere Ausführungsform betrifft das mehrfache regelmäßige Auftreten von -O-Gruppierungen in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³ gemäß Strukturelement der Formel (I), vorzugsweise in Form von Oligoethoxy- und/oder Oligopropoxygruppen, wobei deren Oligomerisierungsgrade vorzugsweise im Bereich von 2 bis 60 liegen.

[0029] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³ gemäß Strukturelement der Formel (I) Oligoethyleniminingruppen vorhanden, deren Oligomerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 10 bis 15 0000 liegen.

[0030] Reaktive cyclische Carbonate und Harnstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Umsetzung mit polymeren Substraten sind in der internationalen Patentanmeldung WO 2005/058863 beschrieben.

[0031] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Verfahrens zur Behandlung einer harten Oberfläche derart erfolgen, dass man einen oder mehrere der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe (die Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung), insbesondere in Gegenwart eines Tensids, mit der Oberfläche in Kontakt bringt.

[0032] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zum Behandeln einer harten Oberfläche, bei dem die Oberfläche mit einer oder mehreren der genannten Wirkstoffe und einem Tensid in Kontakt gebracht wird.

[0033] Dieses Verfahren kann als eigenständiges Behandlungsverfahren für die Oberfläche ausgeführt werden, insbesondere um sie mit schmutzabweisenden Eigenschaften auszustatten. Dabei wird die Oberfläche mit einem vorzugsweise wässrigen Mittel behandelt, welches neben mindestens einem der oben beschriebenen erfindungsgemäß verwendeten Stoffe zusätzlich mindestens ein Tensid enthält. Das Tensid wird dabei so ausgewählt, dass es nicht in unerwünschter Weise mit den erfindungsgemäß verwendeten Stoffen wechselwirken kann.

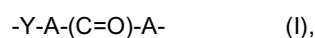
[0034] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, dass die eine oder mehrere der genannten Wirkstoffe sowie das Tensid auf der Oberfläche flächig verteilt werden und entweder nach einer Einwirkzeit von 1 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocknen gelassen werden.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt das In-Kontakt-Bringen bei einer Temperatur von 5 bis 50°C, insbesondere 15 bis 35°C.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Reinigungsverfahren dar, welches zur Reinigung der Oberfläche dient.

[0037] Die erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe werden in einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens als Bestandteil(e) eines wässrigen tensidhaltigen Reinigungsmittels mit der Oberfläche in Kontakt gebracht.

[0038] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Behandlung einer harten Oberfläche, enthaltend eine Polycarbonat- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei A und Y die oben gegebenen Definitionen erfüllen, oder deren Säureadditionsverbindung und/oder Salz, insbesondere in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, mindestens ein Tensid und

gegebenenfalls Wasser und/oder weitere, mit den übrigen Bestandteilen verträgliche übliche Inhaltsstoffe von Oberflächenbehandlungs- oder Reinigungsmitteln.

[0039] Vorzugsweise ist der eine oder sind die mehreren der genannten Wirkstoffe in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-%, und insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-% in dem Mittel enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0040] Die Mittel können in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung mindestens einen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Säuren, Verdickungsmittel und nichtwässrige Lösungsmittel enthalten.

[0041] Bei dem erfindungsgemäßen Mittel handelt es sich vorzugsweise um ein Reinigungsmittel, insbesondere um ein Reinigungsmittel für Keramik, besonders bevorzugt von Sanitärkeramik.

[0042] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung von Mitteln, insbesondere Reinigungs-

mitteln, welche einen oder mehrere der genannten Wirkstoffe enthalten, zur Behandlung harter Oberflächen, insbesondere von Sanitärkeramik, zum Zweck der Verbesserung der Entfernbarekeit von Fäkalschmutz und/oder Biofilmen in Spültoiletten, zur Vorbeugung der Neubildung solcher Anschmutzungen, sowie zur Verbesserung der Abspülbarkeit eingetrockneter Reinigungsmittelreste auf harten Oberflächen, insbesondere von Sanitärkeramik.

[0043] Solche Mittel können in einem Verfahren zur Reinigung von WC-Oberflächen eingesetzt werden, bei dem insbesondere Fäkalschmutz und/oder Biofilme leichter entfernt werden können. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Verbesserung der Entfernbarekeit von Fäkalschmutz und/oder von Biofilmen in Spültoiletten, bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel, insbesondere ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel, auf der Oberfläche flächig verteilt wird und entweder nach einer Einwirkungszeit von beispielsweise 1 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocken gelassen wird.

[0044] Die erfindungsgemäßen Mittel können darüber hinaus übliche sonstige Bestandteile von Mitteln, insbesondere Reinigungsmitteln, zur Behandlung harter Oberflächen enthalten, soweit diese nicht in unerwünschter Weise mit den erfindungsgemäß verwendeten Stoffen wechselwirken.

[0045] Als derartige sonstige Bestandteile kommen neben Säuren, Verdickungsmitteln und nichtwässrigen Lösungsmitteln beispielsweise Filmbildner, antimikrobielle Wirkstoffe, Builder, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Alkalien, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Enzyme sowie Duft- und Farbstoffe in Betracht. Insgesamt sollten vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

[0046] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten mindestens ein Tensid, welches aus den anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren Gemischen ausgewählt ist.

[0047] Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C₈-C₂₀-Alkansulfonate, C₈-C₁₈-Monoalkylsulfate, C₈-C₁₈-Alkylpolyglykoethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C₈-C₁₈-Alkylester. Weiterhin können auch C₈-C₁₈- α -Olefin-sulfonate, sulfonierte C₈-C₁₈-Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C₈-C₂₂-Carbonsäureamidethersulfate, C₈-C₁₈-Alkylpolyglykoethercarboxylate, C₈-C₁₈-N-Acyltauride, C₈-C₁₈-N-Sarkosinate und C₈-C₁₈-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen verwendet werden. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure. Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Natrium-Fettalkylsulfate und -Fettalkyl+2EO-ethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen erwiesen.

[0048] Als nichtionische Tenside sind vor allem C₈-C₁₈-Alkoholpolyglykoether, d.h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxid- (EO) und/oder Propylenoxideinheiten (PO), C₈-C₁₈-Carbonsäurepolyglykoester mit 2 bis 15 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten. Besonders bevorzugt werden C₈-C₁₈-Fettalkoholpolyglykoether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise C₁₂-Fettalkohol+7-EO-ether, sowie C₈-C₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten eingesetzt.

[0049] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁱⁱⁱ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0050] 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 kurz-kettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel als tensidische Komponenten jedoch nur ein oder mehrere Aniontenside, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate, und/oder ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise C₈-C₁₈-Fettalkoholpolyglykoether mit 2 bis 8 EO und/oder C₈-C₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten.

[0052] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Tenside vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0053] Erfindungsgemäße Mittel können weiterhin eine oder mehrere Säure(n) enthalten. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernstein-

säure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die anorganischen Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure und Ameisensäure. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%.

[0054] In einer weiteren Ausführungsform enthält ein erfindungsgemäßes Mittel ein Verdickungsmittel. Hierfür kommen grundsätzlich alle im Stand der Technik in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Viskositätsregulatoren in Betracht, wie beispielsweise organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren). Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß International Dictionary of Cosmetic Ingredients der The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA): Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel[®], z.B. Polygel[®] DA, und von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich, z.B. Carbopol[®] 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol[®] 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol[®] 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn[®] und Acusol[®] sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego[®] Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn[®] 22, Aculyn[®] 28, Aculyn[®] 33 (vernetzt), Acusol[®] 810, Acusol[®] 823 und Acusol[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol[®] ETD 2623 und Carbopol[®] 1382 (INCI Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol[®] AQUA 30 (früher Carbopol[®] EX 473). Weitere Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guarán, Tragant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat. Ein besonders bevorzugter Polysaccharidverdicker ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2-15×10⁶ produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter den Handelsnamen Keltrol[®] und Kelzan[®] oder auch von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen Rhodopol[®] erhältlich ist. Als Verdickungsmittel können weiterhin Schichtsilikate eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die unter dem Handelsnamen Laponite[®] erhältlichen Magnesium- oder Natrium-Magnesium- Schichtsilikate der Firma Solvay Alkali, insbesondere das Laponite[®] RD oder auch Laponite[®] RDS, sowie die Magnesiumsilikate der Firma Süd-Chemie, vor allem das Optigel[®] SH.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-% eines Verdickungsmittels, vorzugsweise eines Polysaccharidverdickers, beispielsweise Xanthan Gum.

[0056] Die erfindungsgemäßen Mittel können Lösungsmittel, insbesondere Wasser und/oder nichtwässrige Lösungsmittel, vorzugsweise wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise niedere Alkohole und/oder Etheralkohole, wobei als niedere Alkohole im Sinne dieser Erfindung geradkettige oder verzweigte C₁₋₆-Alkohole verstanden werden. Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch

Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt. Lösungsmittel können in dem Reinigungsmittel in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-% enthalten sein.

[0057] Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin Filmbildner enthalten, die zur besseren Benetzung der Oberfläche beitragen können. Hierfür kommen grundsätzlich alle im Stand der Technik in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten filmbildenden Polymere in Betracht. Vorzugsweise wird der Filmbildner jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylenglykol, Polyethylenglykol-Derivate sowie Gemische derselben, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht zwischen 200 und 20.000.000, besonders bevorzugt zwischen 5.000 und 200.000. Der Filmbildner wird vorteilhafterweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

[0058] Erfindungsgemäße Mittel können weiterhin einen oder mehrere antimikrobielle Wirkstoffe enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 0,3 Gew.-%. Geeignet sind beispielsweise antimikrobielle Wirkstoffe aus den Gruppen der Alkohole, Aldehyde, antimikrobiellen Säuren bzw. deren Salze, Carbonsäureester, Säureamide, Phenole, Phenolderivate, Diphenyle, Diphenylalkane, Harnstoffderivate, Sauerstoff-, Stickstoff-Acetale sowie -Formale, Benzamidine, Isothiazole und deren Derivate wie Isothiazoline und Isothiazolinone, Phthalimidderivate, Pyridinderivate, antimikrobiellen oberflächenaktiven Verbindungen, Guanidine, antimikrobiellen amphoteren Verbindungen, Chinoline, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, Iodo-2-propynyl-butyl-carbamate, Iod, Iodophore und Peroxide. Bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1,3-Butandiol, Phenoxyethanol, 1,2-Propylenglykol, Glycerin, Undecylensäure, Zitronensäure, Milchsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Thymol, 2-Benzyl-4-chlorphenol, 2,2'-Methylen-bis-(6-brom-4-chlorphenol), 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, N-(4-Chlorphenyl)-N-(3,4-dichlorphenyl)-harnstoff, N,N'-(1,10-decandiyl-di-1-pyridinyl-4-yliden)-bis-(1-octan-amin)-dihydrochlorid, N,N'-Bis-(4-Chlorphenyl)-3,12-diimino-2,4,11,13-tetraazatetradecandiimidamid, antimikrobielle quaternäre oberflächenaktive Verbindungen, Guanidine. Bevorzugte antimikrobiell wirkende oberflächenaktive quaternäre Verbindungen enthalten eine Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe. Weiterhin können auch antimikrobiell wirksame ätherische Öle eingesetzt werden, die gleichzeitig für eine Beduftung des Reinigungsmittels sorgen. Besonders bevorzugte antimikrobielle Wirkstoffe sind jedoch ausgewählt aus der Gruppe umfassend Salicylsäure, quaternäre Tenside, insbesondere Benzalkoniumchlorid, Peroxo-Verbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid, Alkalimetallhypochlorit sowie Gemische derselben.

[0059] In den erfindungsgemäßen Mitteln können wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie in der Regel weniger dazu tendieren, auf harten Oberflächen unlösliche Rückstände zu hinterlassen. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Citronensäure und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

[0060] Geeignete Korrosionsinhibitoren 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.

[0061] Komplexbildner, auch Sequestriermittel genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metallionen zu komplexieren und inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel, beispielsweise Trübungen, zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexbildung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung. Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Komplexbildner: Aminotrimethylene, Phosphonsäure, 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 Trisphosphonmethylethylamine 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.

[0062] In erfindungsgemäßen Mitteln 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.

[0063] Konservierungsmittel können gleichfalls in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Als solche können im Wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

[0064] Erfindungsgemäß können die Mittel weiterhin Bleichmittel enthalten. Geeignete Bleichmittel umfassen Peroxide, Persäuren und/oder Perborate, besonders bevorzugt ist Wasserstoffperoxid. Natriumhypochlorit ist dagegen bei sauer formulierten Reinigungsmitteln aufgrund der Freisetzung giftiger Chlorgas-Dämpfe weniger geeignet, kann jedoch in alkalisch eingestellten Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Unter Umständen kann neben dem Bleichmittel auch ein Bleichaktivator enthalten sein.

[0065] Das erfindungsgemäße Mittel kann auch Enzyme enthalten, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder Cellulasen. Sie können dem Mittel in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln insbesondere Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Alternativ können die Enzyme verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen, Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder 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 Fluidbed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0066] Weiterhin können in enzymhaltigen Mitteln Enzymstabilisatoren vorhanden sein, um ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Enzym vor Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung zu schützen. Als Enzymstabilisatoren sind, jeweils in Abhängigkeit vom verwendeten Enzym, insbesondere geeignet: Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester, vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa substituierte Phenylboronsäuren beziehungsweise deren Salze oder Ester; 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.

[0067] Als weitere Inhaltsstoffe kann das erfindungsgemäße Mittel schließlich einen oder mehrere Duftstoffe und/oder ein oder mehrere Farbstoffe 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 den Oberflächen, insbesondere gegenüber WC-Keramik, auch bei längerem Einwirken nicht substantiv wirken sollte. Die Wahl des geeigneten Duftstoffs ist ebenfalls nur durch mögliche Wechselwirkungen mit den übrigen Reinigungsmittelkomponenten beschränkt.

[0068] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel kann in fachüblicher Weise erfolgen, indem die in dem Mittel enthaltenen Komponenten in geeigneter Weise miteinander vermischt werden.

[0069] Erfindungsgemäße Mittel, welche vorzugsweise als Reinigungsmittel ausgebildet sind, finden bei der Behandlung harter Oberflächen, insbesondere von Sanitärkeramik, Anwendung. Sie können zum einen zur schmutzabweisenden Ausrüstung harter Oberflächen und zur Reduzierung der Wiederverschmutzung dieser Oberflächen verwendet werden, und zum anderen eine schnellere und gründlichere Reinigung verschmutzter Oberflächen ermöglichen.

[0070] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dienen erfindungsgemäße Mittel zur verbesserten Entfernung von Fäkalschmutz und/oder Biofilmen von den Oberflächen von Spültoiletten und/oder zur Verminderung der Neuanschmutzung solcher Oberflächen mit Fäkalschmutz und/oder Biofilmen. Dazu wird das Mittel auf der Oberfläche flächig verteilt und entweder nach einer Einwirkzeit von vorzugsweise 1 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocken gelassen. Nach Behandlung der Oberfläche auf diese Art und Weise ist Fäkalschmutz leichter, oft ohne Zuhilfenahme mechanischer Hilfsmittel, wie etwa einer WC-Bürste, zu entfernen. Zudem lassen sich eventuell eingetrocknete Reinigungsmittelreste leichter abspülen.

Ausführungsbeispiele

[0071] Als Beispiele für verdickte Rezepturen wurden drei saure WC-Reinigungsmittel E1 bis E3 mit unterschiedlichen Anteilen an einem der erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoffe formuliert. Eine Vergleichsformulierung V1 war dagegen frei von diesem Wirkstoff.

Zusammensetzung [Gew.-%]	E1	E2	E3	V1
Wirkstoff	1	3	10	0
C12-Fettalkoholethoxylat+7 EO	3	3	3	3
Octylsulfat	2	2	2	2
Keltrol ASX-T (Xanthan Gum)	0,3	0,3	0,3	0,3
Citronensäure	5	5	5	5
Blaufarbstoff	0,1	0,1	0,1	0,1
Ethanol	3	3	3	3
Parfüm	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

[0072] Mit diesen Formulierungen wurden Versuche zur Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz und zur Abspülbarkeit durchgeführt. Dabei wurde jeweils zunächst eine handelsübliche Toilette Typ V&B gründlich mit Hilfe einer Toilettenbürste und Ata Scheuermilch gereinigt, gespült und trocken gelassen.

[0073] Zur Prüfung der Reinigungsleistung wurde anschließend eine der erfindungsgemäßen Toilettenreinigerformulierungen E1 - E3 oder die Vergleichsformulierung V1 aufgebracht, flächig verteilt, 5 min einwirken gelassen und abgespült. Danach wurde ein artifizieller Fäkalschmutz (Gemisch aus bakterieller Biomasse, Ballaststoffen aus pflanzlichem Zellwandmaterial, Glycerin und einer wässrigen Lösung, entsprechend dem Patent DE 103 57 232 B3) aufgebracht, 30 Minuten antrocknen gelassen und abgespült. Während bei Anwendung der nicht erfindungsgemäßen Vergleichsformulierung V1 noch 80 % des Fäkalschmutzes vorhanden waren, konnten auf mit den erfindungsgemäßen Mitteln E1 - E3 gereinigten Oberflächen mit einem Spülgang bereits mehr als die Hälfte des Fäkalschmutzes entfernt werden, nach dem zweiten Spülgang war der Schmutz zu 100% entfernt.

[0074] Zur Prüfung der Abspülbarkeit wurde nach der oben beschriebenen Vorreinigung eine der erfindungsgemäßen Toilettenreinigerformulierungen E1 - E3 oder die Vergleichsformulierung V1 aufgebracht, flächig verteilt und drei Stunden einwirken gelassen. Danach wurde für alle Formulierungen ein flächiger blauer Film auf der Toiletteninnenwand beobachtet. Nach dem Spülen der Toilette waren im Falle des nicht erfindungsgemäßen Reinigers V1 noch 90 % der ursprünglichen Fläche mit einem sichtbaren blauen Film aus Reinigerformulierung bedeckt, während bei Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierungen E1, E2 und E3 kein sichtbarer Film mehr vorhanden war.

[0075] Weiterhin wurden als Beispiele für unverdickte Rezepturen drei Beschichtungslösungen E4 bis E6 hergestellt, die ebenfalls einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthielten, sowie eine Vergleichslösung V2.

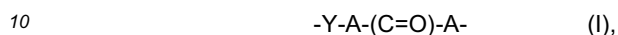
Zusammensetzung [Gew.-%]	E4	E5	E6	V2
Wirkstoff	2	5	5	0
Laurylethersulfat+2EO	3	3	-	3
C ₈₋₁₀ Alkylpolyglykosid	-	-	3	-
PEG 40.000 MW	1	-	-	-
Citronensäure	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethanol	8	8	8	
Parfüm	0,05	0,05	0,05	0,05
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

[0076] Auch mit diesen Beschichtungslösungen wurden Versuche zur Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz und zur Abspülbarkeit durchgeführt. Dabei wurde wiederum zunächst eine handelsübliche Toilette Typ V&B gründlich mit Hilfe einer Toilettenbürste und Ata Scheuermilch gereinigt, gespült und trocken gelassen. Anschließend wurde eine der erfindungsgemäßen Toilettenreinigerformulierungen E4 - E6 oder die Vergleichsformulierung V2 aufgebracht, flächig verteilt und trocken gelassen. Danach wurde ein artifizieller Fäkalschmutz (Gemisch aus bakterieller Biomasse, Ballaststoffen aus pflanzlichem Zellwandmaterial, Glycerin und einer wässrigen Lösung, entsprechend dem Patent DE 103 57 232 B3) aufgebracht, 30 Minuten antrocknen gelassen und abgespült. Während bei Anwendung der nicht erfindungs-

gemäßigen Vergleichsformulierung V2 noch 95 % des Fäkalschmutzes vorhanden waren, konnte auf den mit den erfindungsgemäßen Mitteln E4, E5 und E6 gereinigten Oberflächen kein Fäkalschmutz mehr nachgewiesen werden.

5 Patentansprüche

1. Verwendung einer oder mehrerer Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Polyorganosiloxan-Verbindung(en), enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR^1 ,

15 Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und -NR²-enthalten kann,

20 R² ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

25 R³ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet, oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

30 und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst,

35 oder deren Säureadditionsverbindungen und/oder Salzen, zur Behandlung einer harten Oberfläche, wobei die behandelte Oberfläche vor Verschmutzung geschützt und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche erleichtert wird, und/oder zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels für eine harte Oberfläche.

- 40 2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim in den Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen vorliegenden Polyorganosiloxan-Strukturelement um die Struktur $-(R^4)_2SiO)_p-(SiR^4)_2-$ handelt, worin R⁴ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist, und p = 1 bis 999 ist.

- 45 3. Verwendung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen im Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei der genannten Polyorganosiloxan-Strukturelemente enthält.

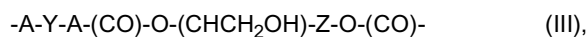
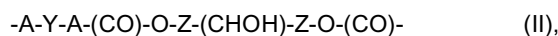
- 50 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindung mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung -NR²- und/oder mindestens eine der Y-Einheiten gemäß Strukturelement der Formel (I) eine Gruppierung -(N⁺R²R³)- aufweist.

- 55 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einer der Einheiten Y, R¹, R² und/oder R³ gemäß Strukturelement der Formel (I) Oligoethoxy- und/oder Oligopropoxygruppen vorhanden sind, wobei deren Oligomerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 2 bis 60 liegen.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einer der Einheiten Y, R¹ R² und/oder R³ gemäß Strukturelement der Formel (I) Oligoethylenimingruppen vorhanden sind, deren Oli-

omerisierungsgrade insbesondere im Bereich von 10 bis 15 0000 liegen.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung der Formel (I) eine Polycarbonat- und/oder Polyurethan-Polyorganosiloxan-Verbindungen ist, die mindestens ein Strukturelement der Formel (II) oder Formel (III) enthält:

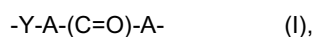


in denen A und Y die für Formel (I) genannten Bedeutungen haben und Z ausgewählt wird aus den zweiwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um die Oberfläche von Keramik, insbesondere von Sanitärkeramik handelt.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der/den Verschmutzung(en) um Fäkalschmutz und/oder Biofilme handelt.

10. Verfahren zum Behandeln einer harten Oberfläche, bei dem die Oberfläche mit einem Wirkstoff, ausgewählt aus den Polycarbonat-, Polyurethan- und/oder Polyharnstoff-Verbindungen, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR¹,

Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und -NR²-enthalten kann,

R² ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

R³ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, oder deren Säureadditionsverbindungen und/oder Salzen, und einem Tensid in Kontakt gebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wirkstoff sowie das Tensid auf der Oberfläche flächig verteilt werden und entweder nach einer Einwirkzeit von 1 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocknen gelassen werden, und/oder dass das In-Kontakt-Bringen bei einer Temperatur von 5 bis 50°C, insbesondere 15 bis 35°C erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um ein Reinigungsverfahren handelt.

13. Mittel zur Behandlung einer harten Oberfläche, enthaltend eine Polycarbonat- und/oder Polyharnstoff-Polyorgano-

EP 2 129 760 B1

siloxan-Verbindung, enthaltend mindestens ein Strukturelement der Formel (I):



5 wobei jedes A unabhängig ausgewählt wird aus S, O und NR¹,

Y ausgewählt wird aus zwei- bis mehrwertigen, insbesondere vierwertigen, geradkettigen, cyclischen oder verzweigten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffresten mit bis zu 1000 Kohlenstoffatomen (wobei die Kohlenstoffatome einer gegebenenfalls enthaltenen Polyorganosiloxaneinheit nicht mitgezählt werden), die eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- und einer Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen enthalten können, R¹ Wasserstoff oder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)-, -NH- und -NR²-enthalten kann,

15 R² ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann,

20 R³ ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter, gesättigter, ungesättigter oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 100 Kohlenstoffatomen ist, der eine oder mehrere Gruppen, ausgewählt aus -O-, -(CO)- und -NH- enthalten kann, oder ein zweiwertiger Rest ist, der cyclische Strukturen innerhalb des Restes Y ausbildet,

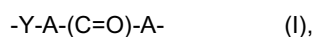
oder einer oder beide zu Y nachbarständige Reste A mit dem zwischen ihnen stehenden Rest Y einen stickstoffhaltigen heterocyclischen Rest bilden können,

25 und in der gesamten Verbindung nicht alle in Formel (I) angegebenen Reste A bzw. Y bzw. R¹ bzw. R² bzw. R³ gleich sein müssen mit der Maßgabe, dass in der gesamten Verbindung mindestens einer der Reste Y eine Polyorganosiloxaneinheit mit 2 bis 1000 Siliciumatomen umfasst, oder deren Säureadditionsverbindung und/oder Salz, insbesondere in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels ,

30 mindestens ein Tensid und gegebenenfalls Wasser und/oder weitere, mit den übrigen Bestandteilen verträgliche übliche Inhaltsstoffe von Oberflächenbehandlungs- oder Reinigungsmitteln.

Claims

35 1. Use of one or more polycarbonate-, polyurethane- and/or polyureapolyorganosiloxane compound(s) containing at least one structural element of the formula (I):



40 each A being independently selected from S, O and NR¹,

Y being selected from di- to polyvalent, in particular tetravalent, straightchain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon residues with up to 1000 carbon atoms (the carbon atoms of an optionally present polyorganosiloxane unit not being included in said number), which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- and a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,

45 R¹ being hydrogen or a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH- and -NR²-,

50 R² being a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-,

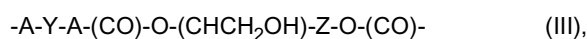
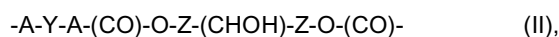
55 R³ being a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 100 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-, or being a divalent residue which forms cyclic structures within the residue Y,

or one or both of the residues A adjacent to Y may form a nitrogenous heterocyclic residue with the residue Y located between them,

and in the entire compound all the residues A or Y or R¹ or R² or R³ stated in formula (I) not necessarily being identical, providing that, in the entire compound, at least one of the residues Y comprises a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,
or the acid addition compounds and/or salts thereof,

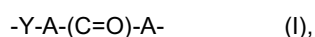
for treating a hard surface, the treated surface being protected from soiling and/or the detachment of soiling from the surface being facilitated, and/or for improving the cleaning performance of a cleaning agent for a hard surface.

2. Use according to claim 1, **characterised in that** the polyorganosiloxane structural element present in the polycarbonate- and/or polyurethanepolyorganosiloxane compounds is the structure $-(R^4_2SiO)_p-(SiR^4_2)-$, in which R⁴ is a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 20 carbon atoms, and p is 1 to 999.
3. Use according to claim 2, **characterised in that** the polycarbonate- and/or polyurethane-polyorganosiloxane compounds contain on average at least two, in particular at least three, of the stated polyorganosiloxane structural elements.
4. Use according to one of claims 1 to 3, **characterised in that**, in the polycarbonate- and/or polyurethane-polyorganosiloxane compound, at least one of the Y units according to the structural element of the formula (I) comprises a grouping $-NR^2-$ and/or at least one of the Y units according to the structural element of the formula (I) comprises a grouping $-(N^+R^2R^3)-$.
5. Use according to one of claims 1 to 4, **characterised in that** oligoethoxy and/or oligopropoxy groups are present in at least one of the units Y, R¹, R² and/or R³ according to the structural element of the formula (I), the degrees of oligomerisation of which groups in particular being in the range from 2 to 60.
6. Use according to one of claims 1 to 5, **characterised in that** oligoethyleneimine groups are present in at least one the units Y, R¹, R² and/or R³ according to the structural element of the formula (I), the degrees of oligomerisation of which groups are in particular in the range from 10 to 150000.
7. Use according to one of claims 1 to 6, **characterised in that** the compound of the formula (I) is a polycarbonate- and/or polyurethanepolyorganosiloxane compound which contains at least one structural element of the formula (II) or formula (III):



in which A and Y have the meanings stated for formula (I) and Z is selected from divalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated or unsaturated, optionally substituted hydrocarbon residues with 1 to 12 carbon atoms.

8. Use according to one of claims 1 to 7, **characterised in that** the surface is of ceramics, in particular of ceramic sanitary ware.
9. Use according to one of claims 1 to 8, **characterised in that** the soiling comprises faecal soiling and/or biofilms.
10. A method for treating a hard surface, in which the surface is brought into contact with an active ingredient selected from polycarbonate, polyurethane and/or polyurea compounds containing at least one structural element of the formula (I):



each A being independently selected from S, O and NR¹,
Y being selected from di- to polyvalent, in particular tetravalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon residues with up to 1000 carbon atoms (the carbon atoms of an optionally present polyorganosiloxane unit not being included in said number), which may contain one or more groups selected from $-O-$, $-(CO)-$, $-NH-$, $-NR^2-$, $-(N^+R^2R^3)-$ and a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,

R¹ being hydrogen or a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH- and -NR²-,

R² being a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-,

R³ being a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 100 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-, or being a divalent residue which forms cyclic structures within the residue Y,

or one or both of the residues A adjacent to Y may form a nitrogenous heterocyclic residue with the residue Y located between them,

and in the entire compound all the residues A or Y or R¹ or R² or R³ stated in formula (I) not necessarily being identical, providing that, in the entire compound, at least one of the residues Y comprises a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms, or the acid addition compounds and/or salts thereof,

and with a surfactant.

11. A method according to claim 10, **characterised in that** the active ingredient and the surfactant are spread extensively over the surface and either rinsed off after a period of action of 1 to 10 minutes or alternatively left to dry, and/or **in that** contacting proceeds at a temperature of 5 to 50°C, in particular of 15 to 35°C.

12. A method according to claim 10 or 11, **characterised in that** it is a cleaning method.

13. An agent for treating a hard surface containing a polycarbonate- and/or polyurea-polyorganosiloxane compound containing at least one structural element of the formula (I):



each A being independently selected from S, O and NR¹,

Y being selected from di- to polyvalent, in particular tetravalent, straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic, substituted or unsubstituted hydrocarbon residues with up to 1000 carbon atoms (the carbon atoms of an optionally present polyorganosiloxane unit not being included in said number), which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- and a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms,

R¹ being hydrogen or a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)-, -NH- and -NR²-,

R² being a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 40 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-,

R³ being a straight-chain, cyclic or branched, saturated, unsaturated or aromatic hydrocarbon residue with up to 100 carbon atoms, which may contain one or more groups selected from -O-, -(CO)- and -NH-, or being a divalent residue which forms cyclic structures within the residue Y,

or one or both of the residues A adjacent to Y may form a nitrogenous heterocyclic residue with the residue Y located between them,

and in the entire compound all the residues A or Y or R¹ or R² or R³ stated in formula (I) not necessarily being identical, providing that, in the entire compound, at least one of the residues Y comprises a polyorganosiloxane unit with 2 to 1000 silicon atoms, or the acid addition compound and/or salt thereof,

in particular in quantities of 0.01 to 50 wt.%, preferably of 0.2 to 15 wt.%, and particularly preferably of 0.5 to 5 wt.%, relative to the total weight of the agent,

at least one surfactant and

optionally water and/or further conventional constituents, compatible with the other ingredients, of surface treatment or cleaning agents.

Revendications

1. Utilisation d'un ou de plusieurs composé(s) de type polycarbonate-, polyuréthane- et/ou polyurée-polyorganosiloxa-

EP 2 129 760 B1

ne, contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (I) :



5 dans laquelle chaque A est choisi de façon indépendante parmi S, O et NR¹,

Y est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés substitués ou non-substitués, de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, divalente à plurivalente, notamment quadrivalente, renfermant jusqu'à 1 000 atomes de carbone (les atomes de carbone d'une unité de polyorganosiloxane, si une telle unité y est contenue, n'étant pas pris en compte) et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- et parmi une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, R¹ représente hydrogène ou un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH- et -NR²-,

15 R² représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, et -NH-,

20 R³ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 100 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-, ou un radical divalent formant des structures cycliques au sein du radical Y,

ou bien, l'un ou les deux radicaux A voisins de Y peuvent former, avec le radical Y qu'ils entourent, un radical hétérocyclique contenant de l'azote, et, pour ledit composé pris dans son intégralité, tous les radicaux A ou Y ou R¹ ou R² ou R³, tels qu'indiqués dans la formule (I), ne sont pas nécessairement identiques, à condition que, pour ledit composé pris dans son intégralité, au moins un des radicaux Y comprenne une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium,

25 ou leurs composés d'addition d'acide et/ou leurs sels, pour traiter une surface dure, la surface ainsi traitée étant protégée des salissures et/ou l'enlèvement de salissures de ladite surface étant facilité,

30 et/ou pour améliorer la performance de nettoyage d'un agent de nettoyage pour surfaces dures.

2. Utilisation selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** ledit élément de structure de type polyorganosiloxane, lequel est présent dans lesdits composés de type polycarbonate- et/ou polyuréthane-polyorganosiloxane, est la structure -(R⁴₂SiO)_p-(SiR⁴₂)- dans laquelle R⁴ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 20 atomes de carbone, et p est compris entre 1 et 999.

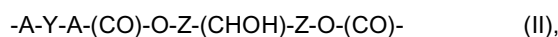
3. Utilisation selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** ledit composé de type polycarbonate- et/ou polyuréthane-polyorganosiloxane contient en moyenne au moins deux, notamment au moins, trois desdits éléments de structure de type polyorganosiloxane.

4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'**au sein du composé de type polycarbonate- et/ou polyuréthane-polyorganosiloxane, au moins une des unités Y selon l'élément de structure répondant à la formule (I) présente un groupement -NR²- et/ou au moins une des unités Y selon l'élément de structure répondant à la formule (I) présente un groupement -(N⁺R²R³)-.

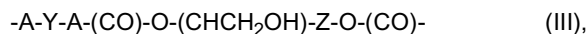
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'**au moins une des unités Y, R¹, R² et/ou R³ selon l'élément de structure répondant à la formule (I) comprend des groupes oligo-éthoxy et/ou oligopropoxy dont les degrés d'oligomérisation sont notamment compris entre 2 et 60.

6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'**au moins une des unités Y, R¹, R² et/ou R³ selon l'élément de structure répondant à la formule (I) comprend des groupes oligo-éthylène-imine dont les degrés d'oligomérisation sont notamment compris entre 10 et 150 000.

7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** le composé répondant à la formule (I) est un composé de type polycarbonate- et/ou polyuréthane-polyorganosiloxane contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (II) ou à la formule (III) :



EP 2 129 760 B1



dans lesquelles A et Y ont les significations indiquées pour la formule (I), et

Z est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents, le cas échéant substitués, de nature saturée ou insaturée, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant 1 à 12 atomes de carbone.

8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce qu'il** s'agit de la surface d'une céramique, notamment d'une céramique sanitaire.

9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** ladite/lesdites salissure(s) est/sont des salissures de matières fécales et/ou des biofilms.

10. Procédé de traitement d'une surface dure, consistant à mettre ladite surface en contact avec un principe actif choisi parmi les composés de type polycarbonate, polyuréthane et/ou polyurée, contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (I) :



dans laquelle chaque A est choisi de façon indépendante parmi S, O et NR¹,

Y est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés substitués ou non-substitués, de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, divalente à polyvalente, notamment quadrivalente, renfermant jusqu'à 1 000 atomes de carbone (les atomes de carbone d'une unité de polyorganosiloxane, si une telle unité y est contenue, n'étant pas pris en compte) et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- et parmi une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, R¹ représente hydrogène ou un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH- et -NR²-,

R² représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, et -NH-,

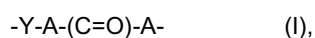
R³ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 100 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-, ou un radical divalent formant des structures cycliques au sein du radical Y,

ou bien, l'un ou les deux radicaux A voisins de Y peuvent former, avec le radical Y qu'ils entourent, un radical hétérocyclique contenant de l'azote, et, pour ledit composé pris dans son intégralité, tous les radicaux A ou Y ou R¹ ou R² ou R³, tels qu'indiqués dans la formule (I), ne sont pas nécessairement identiques, à condition que, pour ledit composé pris dans son intégralité, au moins un des radicaux Y comprenne une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, ou leurs composés d'addition d'acide et/ou leurs sels, et avec un agent tensioactif.

11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** ledit principe actif ainsi que ledit agent tensioactif sont étalés sur ladite surface, pour ensuite être soit enlevés par rinçage au terme d'une durée d'action comprise entre 1 et 10 minutes soit y être laissés sécher, et/ou que la mise en contact est réalisée à une température comprise entre 5 et 50 °C, notamment entre 15 et 35 °C.

12. Procédé selon les revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce qu'il** s'agit d'un procédé de nettoyage.

13. Agent de traitement d'une surface dure, contenant un composé de type polycarbonate- et/ou polyurée-polyorganosiloxane, contenant au moins un élément de structure répondant à la formule (I) :



dans laquelle chaque A est choisi de façon indépendante parmi S, O et NR¹,

Y est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés substitués ou non-substitués, de nature saturée, insaturée ou

EP 2 129 760 B1

aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, divalente à plurivalente, notamment quadrivalente, renfermant jusqu'à 1 000 atomes de carbone (les atomes de carbone d'une unité de polyorganosiloxane, si une telle unité y est contenue, n'étant pas pris en compte) et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH-, -NR²-, -(N⁺R²R³)- et parmi une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, R¹ représente hydrogène ou un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, -NH- et -NR²-,

R² représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 40 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)-, et -NH-,

R³ représente un radical hydrocarboné de nature saturée, insaturée ou aromatique, linéaire, cyclique ou ramifiée, renfermant jusqu'à 100 atomes de carbone et pouvant contenir un ou plusieurs groupes choisis parmi -O-, -(CO)- et -NH-, ou un radical divalent formant des structures cycliques au sein du radical Y,

ou bien, l'un ou les deux radicaux A voisins de Y peuvent former, avec le radical Y qu'ils entourent, un radical hétérocyclique contenant de l'azote, et, pour ledit composé pris dans son intégralité, tous les radicaux A ou Y ou R¹ ou R² ou R³, tels qu'indiqués dans la formule (I), ne sont pas nécessairement identiques, à condition que, pour ledit composé pris dans son intégralité, au moins un des radicaux Y comprenne une unité de polyorganosiloxane renfermant 2 à 1 000 atomes de silicium, ou leurs composés d'addition d'acide et/ou leurs sels, notamment dans des quantités comprises entre 0,01 et 50 % en poids, de préférence entre 0,2 et 15 % en poids et, avec une préférence particulière, entre 0,5 et 5 % en poids, par rapport au poids total dudit agent,

au moins un agent tensioactif, et

le cas échéant, de l'eau et/ou des ingrédients supplémentaires habituellement utilisés dans des agents de traitement de surface ou de nettoyage et compatibles avec les autres constituants.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 03095530 A1 [0006]
- WO 2006005358 A1 [0006]
- WO 2005058863 A [0030]
- DE 10357232 B3 [0076]