

(19)



(11)

EP 2 473 592 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.12.2016 Patentblatt 2016/51

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10743172.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/062108

(22) Anmeldetag: **19.08.2010**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/026735 (10.03.2011 Gazette 2011/10)

(54) VERWENDUNG VON MITTELN ZUR BEHANDLUNG HARTER OBERFLÄCHEN

USE OF AGENTS FOR TREATING HARD SURFACES

UTILISATION DES AGENTS DE TRAITEMENT DE SURFACES DURES

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

(30) Priorität: **01.09.2009 DE 102009029060**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.07.2012 Patentblatt 2012/28

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

(72) Erfinder:
• **VEITH, Birgit 40211 Düsseldorf (DE)**

- **WEIDE, Mirko 40223 Düsseldorf (DE)**
- **WARKOTSCH, Nadine 40593 Düsseldorf (DE)**
- **GIESEN, Brigitte 40625 Düsseldorf (DE)**
- **STUMPE, Stefan 40589 Düsseldorf (DE)**
- **BREVES, Roland 40822 Mettmann (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 1 752 524 WO-A1-03/063926
WO-A1-2009/023209 WO-A1-2009/024449
WO-A2-2009/071452 DE-A1-102007 039 649
DE-A1-102007 039 652 US-A- 4 861 511

EP 2 473 592 B1

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Mittels, enthaltend ein Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure sowie ein mehrarmiges sternförmiges Polyalkoxylat und/oder ein Polyesteramid zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an eine harte Oberfläche oder zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.

[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 bzw. 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 mitzunehmender 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 bzw. sich leichter reinigen lassen (auch als "semi-permanente Ausrüstung" bezeichnet).

[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 entfernt werden. Übliche WC-Reinigungsmittel sind häufig sauer formuliert, beispielsweise durch Zusatz organischer Säuren wie Citronensäure oder Sulfaminsäure, so dass sie eine gute Wirksamkeit gegenüber Kalk und Urinstein aufweisen. In der Regel ist auch die Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz gut, wobei allerdings mechanisch, also unter Zuhilfenahme einer Toilettenbürste, auf die WC-Oberfläche eingewirkt werden muss. Dieser mechanische Aufwand erhöht sich noch bei älteren, bereits angetrockneten Anschmutzungen, wobei auch schon feuchter Fäkalschmutz hartnäckig auf keramischen Materialien anhaften kann.

[0006] Aus der Patentanmeldung WO 2006/005358 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 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 biozide 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 bzw. 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 die Bildung oder Anhaftung von Biofilmen

zu vermindern, wo diese Wirkungen wahlweise in einem eigenständigen Oberflächenbehandlungsverfahren erzielt werden können, oder aber im Verlauf eines Reinigungsverfahrens, bei dem eine Oberfläche gereinigt und gleichzeitig mit den vorstehend genannten Eigenschaften ausgestattet wird.

[0012] Weiterhin ist es zur Herstellung solcher Mittel erforderlich, dass die verwendeten Inhaltsstoffe sich problemlos in die Rezeptur einarbeiten lassen, und die Mittel eine gute Lagerstabilität aufweisen.

[0013] Aufgabe der Erfindung war es nun, den eingangs geschilderten Nachteilen des Stands der Technik zumindest teilweise abzuweichen. Insbesondere lag die Aufgabe in der Bereitstellung von Mitteln zur Verbesserung der Entfernbarekeit von Schmutz und Biofilmen von harten Oberflächen, insbesondere WC-Keramik, sowie der Vorbeugung gegen Neubildung derartiger Anschmutzungen an solchen Oberflächen.

[0014] In den Offenlegungsschriften WO2008/068236 und WO2008/068235 wird in diesem Sinne die Verwendung von mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten beschrieben, die zur Ausrüstung von Oberflächen geeignet sind.

[0015] Weiterhin ist aus der Offenlegungsschrift WO2009/071452 bekannt, dass Polyesteramide zur Ausrüstung von Oberflächen verwendet werden können.

[0016] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Mischungen aus einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure sowie einem mehrarmigen sternförmigen Polyalkoxylat und/oder einem Polyesteramid deutlich verbesserte Eigenschaften gegenüber den einzelnen Komponenten aufweisen.

[0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung eines Mittels enthaltend ein Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure sowie ein mehrarmiges sternförmiges Polyalkoxylat und/oder ein Polyesteramid

zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an eine harte Oberfläche

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus einem mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat und einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure eingesetzt.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus einem Polyesteramid und einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure eingesetzt.

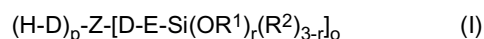
[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus einem mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat, einem Polyesteramid und einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure eingesetzt.

Mehrmarmige sternförmige Polyalkoxylate

[0021] Mehrarmige sternförmige Polyalkoxylate im Sinne dieser Erfindung enthalten Polymerarme, die im wesentlichen sternförmig beziehungsweise radial an eine Zentraleinheit gebunden sind und jeweils Polyoxyalkylen-Einheiten, vorzugsweise Polyoxyethylen-Einheiten und/oder Polyoxypropylen-Einheiten, umfassen. Die Anzahl der Polymerarme beträgt vorzugsweise 3 bis 20, insbesondere 3 bis 8. Das Massemittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) beträgt vorzugsweise 500 bis 100000, insbesondere 1000 bis 50000, und besonders bevorzugt 2000 bis 30000. Peripher an den Polymerarmen können gegebenenfalls auch funktionelle Gruppen, wie etwa positiv oder negativ geladene Gruppen oder reaktive Gruppen, lokalisiert sein. Erfindungsgemäß verwendbare mehrarmige sternförmige Polyalkoxylate werden beispielsweise in den Patentschriften WO2003/063926, WO2007/096056 und DE102008063070 beschrieben.

[0022] In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform wird als mehrarmiges sternförmiges Polyalkoxylat ein Silyl-Polyalkoxylat oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen eingesetzt, wobei die Silyl-Gruppe vorzugsweise peripher an den Polymerarmen lokalisiert ist. Das Silyl-Polyalkoxylat enthält dabei vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Silizium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silyl-Polyalkoxylats. An die peripheren Silyl-Gruppen selbst sind vorzugsweise Alkoxy- und Alkyl-Gruppen gebunden; stattdessen oder daneben können wiederum weitere funktionelle Gruppen an die Silyl-Gruppen gebunden sein.

[0023] Bei dem mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylat handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung der Formel (I)



worin

Z für einen (o+p)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

D einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen o+p Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest D jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu D gehöriges Sauerstoffatom mit E beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

E für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und

o 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 ist und p für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und o+p einen Wert von 3 bis 100 aufweist.

[0024] Z steht vorzugsweise für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei der Rest gesättigt oder ungesättigt und insbesondere auch aromatisch sein kann. Besonders bevorzugt steht Z für den dreiwertigen Rest von Glycerol oder den drei- bis achtwertigen Rest eines Zuckers, beispielsweise den sechswertigen Rest von Sorbitol oder den achtwertigen Rest von Sucrose. Unter dem x-wertigen Rest eines der vorgenannten Polyole ist dabei dasjenige Molekülfragment zu verstehen, welches von dem Polyol nach Entfernung der Wasserstoffatome von x alkoholischen oder phenolischen Hydroxygruppen verbleibt. Grundsätzlich kann Z für jede Zentraleinheit stehen, welche aus der Literatur zur Herstellung von sternförmigen (Prä)polymeren bekannt ist.

[0025] Weiter ist es besonders bevorzugt, wenn in Formel (I) p für 0, 1 oder 2 steht und o eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

[0026] D steht vorzugsweise für Gruppen ausgewählt aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, besonders bevorzugt für ein (Co)polymerisat aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere für ein Copolymerisat mit einem Propylenoxidanteil von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von bis zu 20 Gew.-%, wobei es sich um Random- und/oder Blockcopolymerisate handeln kann. Demzufolge steht in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Formel (I) D für -(CHR³-CHR⁴-O)_q-, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und q eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.

[0027] E steht insbesondere für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für zweiwertige niedermolekulare organische Reste sind kurzkettige aliphatische und heteroaliphatische Reste wie beispielsweise -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -C(O)-NH-(CH₂)₃- und -C(O)-NH-X-NH-C(O)-NH-(CH₂)₃-, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Rest wie den Phenylrest oder für einen Alkyldenrest steht. Ganz besonders bevorzugt steht E für eine Bindung oder für den Rest -C(O)-NH-(CH₂)₃-.

[0028] Vorzugsweise stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl, und r für 2 oder 3. Beispiele für Reste -Si(OR¹)_r(R²)_{3-r} sind Dimethylethoxysilyl-, Dimethylmethoxysilyl-, Diisopropylethoxysilyl-, Methyltrimethoxysilyl-, Methyltriethoxysilyl-, Trimethoxysilyl-, Triethoxysilyl- oder Tri-t-Butoxysilyl-Reste, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Trimethoxysilyl- und Triethoxysilyl-Reste.

[0029] Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn R¹ und R² gleich sind und für Methyl oder Ethyl stehen.

[0030] Weiterhin ist es besonders bevorzugt, wenn r für die Zahl 3 steht.

[0031] Die Summe o+p beträgt vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 8, und stimmt mit der Anzahl der Arme überein, welche in der Verbindung (I) an die Zentraleinheit Z gebunden ist. Die Zentraleinheit besitzt daher vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Sauerstoffatome, welche als Anknüpfungspunkte für die Arme dienen.

[0032] In einer besonderen Ausführungsform ist o gleich 0. Für den Fall, dass o>0 ist, liegt das Verhältnis o/p zwischen 99/1 und 1/99, vorzugsweise 49/1 und 1/49, und insbesondere 9/1 und 1/9.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel ein Gemisch aus mindestens zwei, insbesondere zwei bis vier verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I).

[0034] Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn sich die mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate in der Anzahl ihrer Arme unterscheiden. Vorteilhafterweise wird dabei ein erstes Silyl-Polyalkoxylat mit 3 bis 6 Armen mit einem zweiten Silyl-Polyalkoxylat mit 6 bis 10 Armen kombiniert.

[0035] Insbesondere bevorzugt sind Gemische umfassend mindestens zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit p=0, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit o=3, o=6 und o=8.

[0036] Wenn zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate eingesetzt werden, liegen sie in der Regel in einem Mengenverhältnis von 99:1 bis 1:99, vorzugsweise von 49:1 bis 1:49, und insbesondere von 9:1 bis 1:9 vor.

[0037] Hinsichtlich der Herstellung erfindungsgemäß verwendbarer Silyl-Polyalkoxylate wird insbesondere auch auf die Offenlegungsschriften WO2008/068236 und WO2008/068235 verwiesen. Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen zur Herstellung erfindungsgemäß verwendbarer Silyl-Polyalkoxylate sind beispielsweise unter den Handelsnamen Voranol 4053, Wanol R420 oder Voranol CP 1421 erhältlich. Voranol 4053 ist ein Polyether-Polyol (Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)) der Firma DOW Chemicals. Es handelt sich um eine Mischung aus zwei verschiedenen Polyether-Polyolen, bestehend aus einem 3-armigen Polyether-Polyol mit Glycerin als Zentraleinheit sowie einem 8-armigen Polyether-Polyol mit Rohrzucker als Zentraleinheit. Die Arme stellen statistische Copolymere aus ca. 75% EO und ca. 25% PO dar, die OH-Funktionalität (Hydroxy-Endgruppen) beträgt durchschnittlich 6,9 bei einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 12000. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von etwa 78% 8-armigem Polyether-Polyol und etwa 22% 3-armigem Polyether-Polyol. Ein weiteres Beispiel ist Wanol R420 der Firma WANHUA, China, welches eine Mischung aus einem linearen Poly(propylen/ethylen)-diethylenglycol und einem 8-armigen Polyether-Polyol (Poly(propylenoxy/ethylenoxy)sucrose) in einem Verhältnis von ca. 15-25 : 85-75 darstellt. Ebenfalls kommerziell erhältlich ist das Polyether-Polyol Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals, bei welchem es sich um ein 3-armiges statistisches

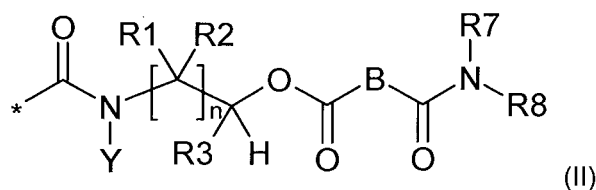
Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von ca. 75/25 und einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 5000 handelt.

[0038] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Silyl-Polyalkoxylate sind ausgehend von diesen Polyalkoxylat-Vorstufen durch Umsetzung der Hydroxy-Endgruppen dieser mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufen mit funktionellen Silanen erhältlich, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, welche gegenüber den Hydroxy-Endgruppen der Polyalkoxylat-Vorstufe reaktiv ist. Beispiele sind Tetraalkoxy-Silane wie Tetramethylsilikat und Tetraethylsilikat, (Meth)acrylat-Silane wie (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan, (Methacryloxymethyl)triethoxysilan, (Meth-acryloxymethyl)methyldimethoxysilan und (3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan, Isocyanato-Silane wie (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan, (3-Isocyanato-propyl)triethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyl-dimethoxysilan und (Isocyanato-methyl)trimethoxysilan, Aldehyd-Silane wie Triethoxysilylundecanal und Triethoxysilylbutyraldehyde, Epoxy-Silane wie (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, Anhydrid-Silane wie 3-(Triethoxysilyl)propylbernstein-säureanhydrid, Halogen-Silane wie Chloromethyltrimethoxysilan und 3-Chloropropyl-methyldimethoxysilan, Hydroxy-Silane wie Hydroxymethyltriethoxysilan, sowie Tetraethylsilikat (TEOS), die kommerziell beispielsweise bei der Wacker Chemie GmbH (Burghausen), der Gelest, Inc. (Morrisville, USA) oder ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) erhältlich sind oder nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Besonders bevorzugt werden Tetraalkoxy-Silane, Isocyanato-Silane oder Anhydrid-Silane, insbesondere aber Isocyanato-Silane oder Anhydrid-Silane zur Herstellung erfindungsgemäß einsetzbarer Silyl-Polyalkoxylate verwendet.

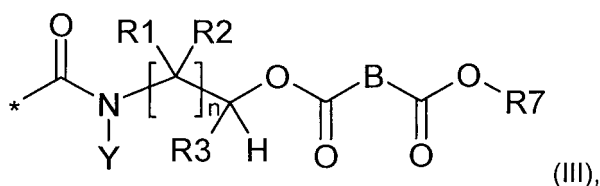
[0039] Das mehrarmige, sternförmige Polyalkoxylat, und insbesondere das Silyl-Polyalkoxylat, wird in dem erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,005 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 Gew.-% und vor allem 0,05 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Polyesteramide

[0040] Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesteramide enthalten vorzugsweise mindestens zwei Gruppen gemäß Formel (II)

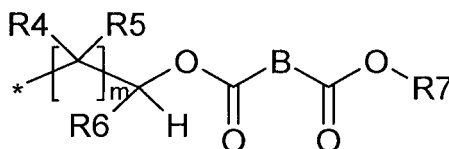


und/oder mindestens zwei Gruppen gemäß Formel (III)

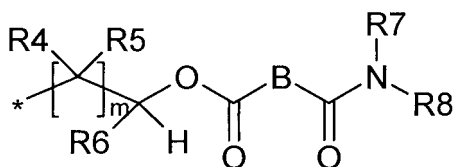


wobei

Y für H, C₁₋₂₀-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl,



oder



steht,

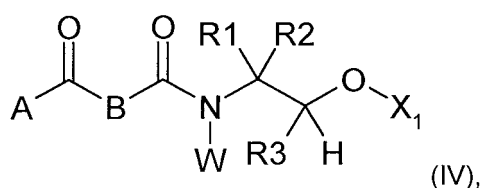
B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht,

R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,

R7 und R8 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,

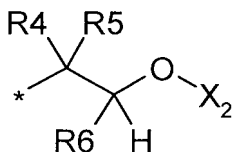
sowie m und n unabhängig voneinander einen Wert von 1 bis 4 annehmen, wobei der Wert von m und n vorzugsweise 1 beträgt.

[0041] Besonders bevorzugt handelt es sich hierbei bei dem Polyesteramid um ein Polymer gemäß Formel (IV)



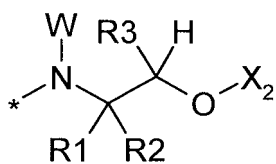
wobei

W für H, C₁₋₂₀-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl oder



steht,

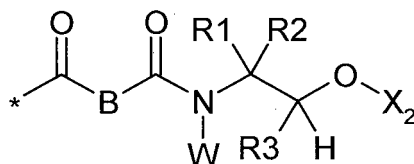
A für OH oder



steht,

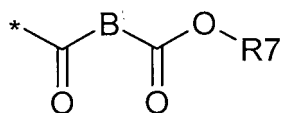
B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht,

X₁ für

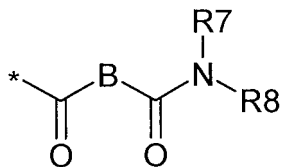


steht,

X₂ für H, X₁,

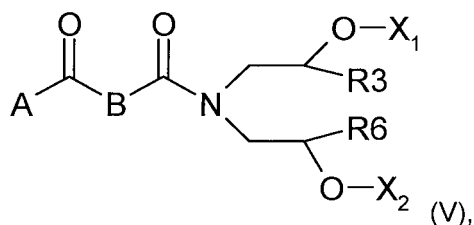


oder

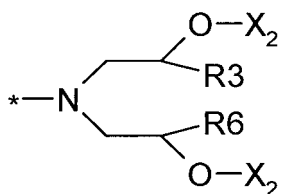


steht,
R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl oder -CH₂-OX₂ stehen,
R7 und R8 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen.

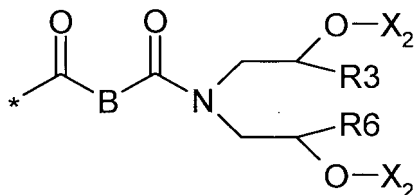
[0042] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Polyesteramid um ein Polymer gemäß Formel (V)



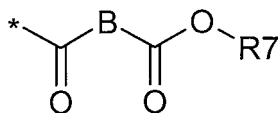
wobei
A für OH oder



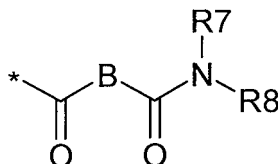
steht,
B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht,
X₁ für



steht,
X₂ für Wasserstoff, X₁,



oder



steht,

R3 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,

R7 und R8 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes und/oder durch Heteroatome enthaltende Gruppen substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen.

[0043] In allen zuvor genannten Ausführungsformen stehen R3 und R6 vorzugsweise für C₁₋₄-Alkyl, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl. Des Weiteren stehen in allen zuvor genannten Ausführungsformen R7 und R8 vorzugsweise für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes und/oder durch Heteroatome enthaltende Gruppen substituiertes C₁₋₂₀-Alkyl, besonders bevorzugt für durch Heteroatome und/oder durch Heteroatome enthaltende Gruppen substituiertes C₂₋, C₃-oder C₆-Alkyl.

[0044] R7 und R8 können insbesondere ein- oder mehrfach substituiert sein durch Gruppen ausgewählt aus Alkoholen, Ethern, Polyethern, Estern, Cyanid, Carbonat, Urethan, Harnstoff, Amid, Imid, Amin, Imin, Imidazol, Oxim, Sulfid, Thiol, Thioharnstoff, Sulfon, Sulfonoxid, Sulfat, Phosphat, Phosphin, Phosphinoxid, Silan, Silikon, Silikat, Fluor, Chlor, Brom oder Iod sowie aus Gruppen, die mindestens eine der zuvor genannten funktionellen Gruppen enthalten.

[0045] Beispiele für erfindungsgemäße Reste R7 und R8 sind Di(m)ethylaminoethyl, Di(m)ethylaminopropyl und Di(m)ethylaminohexyl sowie quaternisierte Formen dieser Reste; Tri(m)ethylsilylpropyl, Tri(m)ethoxysilylpropyl, Perfluorooctyl, Perfluorooctyl(m)ethyl, (M)ethoxyethyl, (M)ethoxy-2-propyl, Maleimidopropyl, Maleimidoethyl, Octenylsuccinimidoethyl, Hexahydrophthalimidoethyl, 2-(Benz)imidazoethyl, Diphenylphosphinoethyl, Furfuryl, Cyanoethyl, Cyanoethylpropyl sowie gegebenenfalls substituiertes Morpholin, Thiomorpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Oxazolidin, Thiazolidin oder Piperazin.

[0046] In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Reste R7 und R8 unabhängig voneinander quaternisierte Aminogruppen oder Polyethergruppen, insbesondere Polyoxyethylengruppen, oder beliebige Mischungen davon, wobei im selben Molekül einige Reste R7 und R8 nur quaternisierte Aminogruppen und andere Reste R7 und R8 nur Polyethergruppen, insbesondere Polyoxyethylengruppen, enthalten können. Die Polyoxyethylengruppen enthalten hierbei vorzugsweise 3 bis 20, besonders bevorzugt 5 bis 15, insbesondere 6 bis 10 Oxyethylen-Einheiten, wobei die Hydroxy-Endgruppe der Oxyethylen-Einheiten mit einem kurzkettigen Alkohol, insbesondere Methanol, verethert sein kann.

[0047] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei zumindest 10 %, vorzugsweise bei zumindest 20 % oder 30 %, der Reste R7 und R8 hierbei um Tri(m)ethylammoniumalkyl-Reste, insbesondere ausgewählt aus Tri(m)ethylammoniummethyl, Tri(m)ethylammoniumpropyl und Tri(m)ethylammoniumhexyl.

[0048] In einer weiteren ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei zumindest 10 %, vorzugsweise zumindest 20 % oder 30 %, der Reste R7 und R8 um Polyoxyethylengruppen mit 6 bis 10, vorzugsweise mit 7, 8 oder 9, Oxyethylen-Einheiten, die gegebenenfalls endständig mit Methyl oder Ethyl verethert sein können.

[0049] In allen zuvor genannten Ausführungsformen kann B gegebenenfalls substituiert sein, vorzugsweise durch einen Rest C₁₋₂₆-Alkyl, besonders bevorzugt durch Methyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl oder Dodecenyl. Bei B kann es sich hierbei insbesondere um einen gegebenenfalls durch einen der zuvor genannten Reste substituierten Rest ausgewählt aus Ethylen, Ethenylen, 1,3-Propylen, 1,2-Cyclohexyl, 1,2-Phenyl, 1,3-Phenyl, 1,4-Phenyl, 2,3-Norbornyl, 2,3-Norbornen-5-yl und 1,2-Cyclohex-4-enyl handeln.

[0050] Das Molekulargewicht der erfindungsgemäßen Polyesteramide beträgt vorzugsweise von 600 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt von 1000 g/mol bis 40.000 g/mol, vor allem von 5000 g/mol bis 35.000 g/mol. Das erfindungsgemäße Polyesteramid kann sowohl linear als auch verzweigt sein, vorzugsweise handelt es sich jedoch um ein verzweigtes Polymer, besonders bevorzugt um ein hochverzweigtes Polymer.

[0051] Hinsichtlich erfindungsgemäß verwendbarer Polyesteramide und insbesondere hinsichtlich deren Herstellung wird insbesondere auch auf den Offenbarungsgehalt der WO 99/16810 und WO 00/58388 verwiesen. Erfindungsgemäß verwendbare Polyesteramide sind beispielsweise unter den Handelsnamen Hybrane DAEO 5000 28037 oder Hybrane

Quat 48 von DSM erhältlich.

[0052] Die Polyesteramide sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, vor allem in einer Menge von 0,1 bis 0,8 Gew.-%, enthalten.

[0053] Copolymere aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure Bei den Copolymeren aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure handelt es sich vorzugsweise um Copolymere aus Diallyldimethyl-Ammoniumacrylamid und Acrylsäure. Solche Copolymere sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Mirapol Surf von Rhodia erhältlich. Vor allem Mirapol Surf-S100, Mirapol Surf-S110, Mirapol Surf-S210 oder Mirapol Surf-S500 sowie Mischungen davon können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0054] Die Copolymere aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure sind in den erfindungsgemäß verwendbaren Mitteln vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,2 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere in einer Menge von 0,3 bis 1,0 Gew.-%, vor allem in einer Menge von 0,4 bis 0,8 Gew.-%, enthalten.

[0055] Im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei harten Oberflächen insbesondere um Oberflächen von Stein- oder Keramikmaterialien, Hartkunststoffen, Glas oder Metall. Es kann sich um harte Oberflächen beispielsweise von Wänden, Arbeitsoberflächen, Fußböden oder Sanitärgegenständen handeln. Insbesondere betrifft die Erfindung Oberflächen von Keramik, vorzugsweise Sanitärkeramik, und ganz besonders von Toilettenbecken.

[0056] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen die Verwendung aller nach dem Stand der Technik etablierten und/oder zweckmäßigen Darreichungsformen der erfindungsgemäß verwendbaren Mittel. Dazu zählen beispielsweise feste, pulverförmige, flüssige, gelförmige oder pastöse Mittel, gegebenenfalls auch aus mehreren Phasen, komprimiert oder nicht komprimiert; ferner gehören beispielsweise dazu: Extrudate, Granulate, Tabletten oder Pouches, sowohl in Großgebinden als auch portionsweise abgepackt.

[0057] Bei dem erfindungsgemäß verwendbaren Mittel handelt es sich vorzugsweise um einen WC-Reiniger, einen Bad-Reiniger oder einen Allzweckreiniger. Ein erfindungsgemäß verwendbares Mittel hat bei Verwendung als WC-Reiniger vorzugsweise einen pH-Wert von 1 bis 5, insbesondere von 1 bis 3; bei Verwendung als Badreiniger vorzugsweise einen pH-Wert von 1 bis 6, insbesondere von 3 bis 5; und bei Verwendung als Allzweckreiniger vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 12, insbesondere von 9 bis 11.

[0058] Für die Behandlung einer Oberfläche sind alle konventionellen Methoden geeignet, mit denen sich das Mittel auf die Oberfläche aufbringen lässt. Für den besonders bevorzugten Fall, dass das Mittel bei Raumtemperatur flüssig ist, erfolgt die Behandlung der Oberfläche vorzugsweise so, dass das Mittel mit Hilfe eines saugfähigen Gewebes auf die Oberfläche übertragen wird, oder dass das Mittel auf die Oberfläche aufgesprüht wird. Die Behandlung kann jedoch beispielsweise auch durch Eintauchen der Oberfläche in das Mittel erfolgen.

[0059] Unter Schmutz bzw. Verschmutzungen sind im Sinne der Erfindung insbesondere Fäkalschmutz und/oder Biofilme zu verstehen.

[0060] Durch die Behandlung einer harten Oberfläche mit dem erfindungsgemäß verwendbaren Mittel wird diese vor Verschmutzung geschützt und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche erleichtert und/oder die Anhaftung von Mikroorganismen vermindert. Unter "Verminderung der Anhaftung" ist hierbei vorzugsweise zu verstehen, dass mindestens 20, 40 oder 60 %, besonders bevorzugt mindestens 80, 90 oder 95 % weniger Mikroorganismen an die harte Oberfläche anhaften als bei Verwendung eines Behandlungsmittels ohne Zusatz erfindungsgemäß zu verwendender Polymere. Die Prozentangaben beziehen sich hierbei auf den Unterschied in der Gesamtmasse des adhärenierten Materials.

[0061] Die Mikroorganismen, deren Anhaftung vermindert wird, sind vorzugsweise ausgewählt aus Bakterien, Pilzen, insbesondere Schimmelpilzen, Viren, insbesondere Bakteriophagen, und Algen.

[0062] Die Bakterien, deren Anhaftung vermindert wird, sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gramnegativen und grampositiven Bakterien, vor allem pathogenen Bakterien ausgewählt aus *Propionibacterium acnes*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus* spp., *Corynebacterium* spp., *Micrococcus* spp. (insbesondere *M. sedentarius*), *Bacillus anthracis*, *Neisseria* spp., *Pseudomonas aeruginosa*, *P. pseudomallei*, *Borrelia burgdorferi*, *Treponema pallidum*, *Mycobacterium* spp., *Escherichia coli* sowie *Actinomyces* spec., *Salmonella* spec., *Actinobacteria* (insbesondere *Brachybacterium* spec.), *alpha-Proteobacteria* (insbesondere *Agrobacterium* spec.), *beta-Proteobacteria* (insbesondere *Nitrosomonas* spec.), *Aquabacterium* spec., *Hydrogenophaga*, *gamma-Proteobacteria*, *Stenotrophomonas* spec., *Xanthomonas* spec., *Haemophilus* spec. sowie alle Mikroorganismen, die von Paster et al. (J. Bac. 183 (2001) 12, 3770-3783) beschrieben werden.

[0063] Mikroorganismen, die hinsichtlich der Biofilmbildung besonders relevant sind, und deren Anhaftung besonders bevorzugt vermindert wird, sind beispielsweise *Aeromonaden*, *Agrobacterium*, *Aquabakterium*, *Bradyrhizobium japonicum*, *Burkholderia cepacia*, *Chromobacterium violaceum*, *Dermacocccen*, *Enterobacter agglomerans*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia chrysanthemi*, *Escherichia coli*, *Nitrosomona europaea*, *Obesumbacterium proteus*, *Pantoea stewartii*, *Pseudomonaden*, *Ralstonia solanacearum*, *Rhizobium*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Salmonella enterica*, *Serratia*, *Vibrio anguillarum*, *Vibrio fischeri*, *Xanthomonas*, *Xenorhabdus nematophilus*, *Yersinia*, *Zooshikella gangwhensis*, *Cytophaga* sp.

KT0803, Psychrobakter glacinola, Pseudoalteromonas carragenovora, Shewanella baltica und Bacillus subtilis. Einige dieser Biofilmbildner sind auch im marinen Bereich relevant, da sie das sogenannte Fouling auf submersen Oberflächen mitverursachen können.

[0064] Insbesondere beugt das Mittel vorzugsweise der Bildung von Biofilmen vor, ohne dass es eine biozide Wirkung aufweist. Es wird vermutet, dass die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendeten Mittel gegen die Bildung von Biofilmen auf eine bakteriostatische Wirkung der verwendeten Polymere zurückzuführen ist, wodurch die Besiedelung der Oberflächen mit Mikroorganismen gehemmt und ihre Anhaftung und Vermehrung auf den Oberflächen behindert wird. Da für die Mittel andererseits keine bioziden Effekte beobachtet wurden, unterliegen sie nicht den eingangs erwähnten Nachteilen beim Einsatz von Bioziden.

[0065] Die erfindungsgemäß verwendeten Mittel bewirken eine leichtere Entfernbarkeit von Verschmutzungen und eine verringerte Wiederanschmutzungsneigung und verbessern insbesondere die Reinigungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen. Dadurch werden entsprechend behandelte bzw. gereinigte Oberflächen länger als sauber wahrgenommen.

[0066] Weiter wurde beobachtet, dass sowohl eine leichtere und schnellere Entfernung von Fäkalschmutz als auch ein verbessertes Abspülen des eingetrockneten (gegebenenfalls farbigen) Reinigungsmittels selbst möglich ist, wenn der Reinigungsmittelformulierung erfindungsgemäß verwendbare Polymer-Mischungen zugesetzt werden. Trifft Fäkalschmutz auf eine so behandelte Oberfläche, 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.

[0067] Die Verwendung von erfindungsgemäß verwendbaren Polymer-Mischungen als Additive in tensidhaltigen Reinigungsmitteln ermöglicht es, dass man in einem einzigen Arbeitsschritt nicht nur eine Oberfläche reinigen kann, sondern sie gleichzeitig mit einem Schutz gegen Schmutz versieht. Auf diese Weise wird beispielsweise einer Kalkablagerung, einer Anhaftung von protein- oder fettenthaltendem Schmutz und auch dem Wachstum von Bakterien vorgebeugt. Die behandelten Oberflächen bleiben länger sauber, und darüber hinaus wird die nachfolgende Reinigung erheblich erleichtert. Dies bedeutet, dass man die Oberflächen ohne Einbußen bei der Sauberkeit weniger oft reinigen muss, und ihre nachfolgende Reinigung insofern mit weniger Aufwand verbunden ist, als sie zeitsparender erfolgen kann und/oder mildere Reinigungsmittel benötigt. So ist es in günstigen Fällen möglich, für eine gewisse Zeit alleine mit Hilfe von Wasser eine ausreichende Reinigungswirkung zu erzielen, d.h. ohne dass es der Verwendung eines herkömmlichen Reinigungsmittels bedarf.

[0068] Die Polymere der erfindungsgemäß verwendbaren Polymer-Mischungen lassen sich leicht und einfach mit den übrigen Bestandteilen des Mittels formulieren und können insbesondere auf sehr einfache Weise auch in herkömmliche Reinigungsmittelformulierungen eingearbeitet werden. Insbesondere führen die vorteilhaften Löslichkeitseigenschaften dieser Stoffe dazu, dass ihre Einarbeitung in übliche Reinigungsmittel keine Einschränkungen, wie etwa eine verschlechterte Versprühbarkeit, mit sich bringt.

[0069] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäß verwendbare Mittel weiterhin mindestens ein hydrolysierbares Kieselsäurederivat.

[0070] Unter hydrolysierbaren Kieselsäurederivaten sind insbesondere die Ester der Orthokieselsäure zu verstehen, insbesondere die Tetraalkoxysilane und ganz besonders bevorzugt Tetraethoxysilan. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter hydrolysierbaren Kieselsäurederivaten jedoch auch Verbindungen zu verstehen, die am Siliciumatom neben drei Alkoxygruppen auch einen Kohlenstoffrest tragen, wie beispielsweise N-(Triethoxysilylpropyl)-O-polyethylenoxid-urethan, Dimethyl-octadecyl-(3-(trimethoxysilylpropyl)-ammoniumchlorid, Diethylphosphatoethyltriethoxysilan und das Trinatriumsalz von N-(Trimethoxysilylpropyl)ethylendiamin- triessigsäure.

[0071] Die in dem erfindungsgemäß verwendeten Mittel enthaltenen weiteren Komponenten sind nach ihrer Art und der eingesetzten Menge so auszuwählen, dass es zu keinen unerwünschten Wechselwirkungen mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Polymeren kommt.

[0072] Die erfindungsgemäß verwendbaren Mittel enthalten vorzugsweise mindestens ein Tensid, welches aus den anionischen, nichtionischen, amphoteren und kationischen Tensiden sowie deren Gemischen ausgewählt ist. Hinsichtlich erfindungsgemäß verwendbarer Tenside wird insbesondere auf die Offenlegungsschrift WO2008/10190 verwiesen.

[0073] 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-Alkylpolyglykolethersulfate 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-Carbonsäureamid-ethersulfate, C₈-C₁₈-Alkylpolyglykolethercarboxylate, C₈-C₁₈-N-Acyltauride, C₈-C₁₈-N-Sarkosinate und C₈-C₁₈-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen verwendet werden. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der

Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure. 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.

[0074] 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-Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten. Besonders bevorzugt werden C₈₋₁₈-Fettalkoholpolyglykoether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise C₁₂-Fettalkohol+7-EO-ether, sowie C₈₋₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten eingesetzt.

[0075] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das nichtionische Tensid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyalkylenoxide, insbesondere alkoxylierte primäre Alkohole, wobei die Polyalkylenoxide auch endgruppenverschlossen sein können, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Aminoxide und Alkylpolyglycoside sowie deren Mischungen.

[0076] Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel (Rⁱⁱⁱ)(R^{iv})(R^v)N⁺CH₂COO⁻, in der Rⁱⁱⁱ einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^v gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und C₁₁-C₁₇-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

[0077] Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel (R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N⁺X⁻, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X⁻ für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkylbenzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen.

[0078] 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 C₈₋₁₈-Fettalkoholpolyglykoether mit 2 bis 8 EO und/oder C₈₋₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten.

[0079] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendbaren Mittel mindestens ein nichtionisches Tensid, welche(s) insbesondere ausgewählt ist aus den ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxid- (EO) und/oder Propylenoxideinheiten (PO) sowie den Alkylpolyglycosiden mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten.

[0080] Die erfindungsgemäß verwendbaren Mittel enthalten Tenside vorzugsweise in Mengen von von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0081] Die erfindungsgemäß verwendbaren Mittel enthalten Wasser und/oder mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel. Als nichtwässrige Lösungsmittel kommen vorzugsweise solche Lösungsmittel in Betracht, welche in beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischbar sind. Zu den nichtwässrigen Lösungsmitteln zählen beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine, Glycoether sowie deren Mischungen. 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 nichtwässriges Lösungsmittel eingesetzt.

[0082] Nichtwässrige Lösungsmittel können in dem erfindungsgemäß verwendbaren Mittel in Mengen von 0,01 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 50 Gew.-%, und besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% enthalten sein, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0083] Wasser ist in dem erfindungsgemäß verwendbaren Mittel im allgemeinen in Mengen von 1 bis 98 Gew.-%, insbesondere 50 bis 95 Gew.-%, und besonders bevorzugt 80 bis 93 Gew.-% enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0084] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß verwendbare 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, Guar, Guaran, Gellan, Xanthan, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether sowie weitere Derivate von

Polysacchariden und Heteropolysacchariden), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren). In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß verwendbare Mittel Xanthan Gum und Succinoglycan-Gum.

[0085] Wenn das erfindungsgemäß verwendbare Mittel einen Verdicker enthält, ist dieser in der Regel in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%, enthalten.

[0086] Die Viskosität der erfindungsgemäß verwendbaren Mittel kann je nach beabsichtigtem Einsatzzweck in einem weiten Bereich eingestellt werden. So können für Allzweck- und Badreiniger im allgemeinen niedrige, nahezu wasser-dünne Formulierungen bevorzugt sein, während für andere Einsatzzwecke, beispielsweise Reinigungsmittel für Toilettenbecken, höherviskose, verdickte Formulierungen bevorzugt sein können. In der Regel liegt die Viskosität der erfindungsgemäß verwendbaren Mittel im Bereich von 1 bis 3000 mPas, vorzugsweise von 200 bis 1500 mPas und besonders bevorzugt von 400 bis 900 mPas (Brookfield Viskosimeter Rotovisco LV-DV II plus, Spindel 31, 20°C, 20 U/min).

[0087] In einer bevorzugten Ausführungsform weist das erfindungsgemäß verwendbare Mittel einen pH-Wert von weniger als 9 auf, insbesondere einen pH-Wert von 0 bis 6, vorzugsweise von 1 bis 5 und besonders bevorzugt von 2 bis 4.

[0088] In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäß verwendbare Mittel mindestens eine Säure. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Glucosäure oder auch Amidosulfonsäure. Es kann jedoch bevorzugt sein, wenn als Säure nicht Essigsäure eingesetzt wird. 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.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

[0089] Die erfindungsgemäß verwendbaren 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.

[0090] Als derartige sonstige Bestandteile kommen beispielsweise weitere Säuren, Salze, Filmbildner, antimikrobielle Wirkstoffe, Builder, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Schauminhibitoren, Desintegrationshilfsstoffe, Soil-Release-Wirkstoffe bzw. Soil-Repellents, UV-Absorbenzien, Alkalien, Konservierungsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Abrasivstoffe, Polymere sowie Duft- und Farbstoffe in Betracht. Insgesamt sollten in den Mitteln vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

[0091] Die erfindungsgemäß verwendbaren Mittel können 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.

[0092] Erfindungsgemäß verwendbare 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. Weiterhin können auch antimikrobiell wirksame ätherische Öle eingesetzt werden, die gleichzeitig für eine Beduftung des Reinigungsmittels sorgen.

[0093] In den erfindungsgemäß verwendbaren 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. Hinsichtlich weiterer erfindungsgemäß einsetzbarer Builder und/oder Cobuilder sowie deren bevorzugten Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0094] 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. Hinsichtlich weiterer erfindungsgemäß einsetzbarer Korrosionsinhibitoren, insbesondere auch Glaskorrosionsinhibitoren, wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0095] 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 Komplexbildner 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 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.

[0096] In erfindungsgemäß verwendbaren 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.

[0097] Konservierungsmittel können gleichfalls in erfindungsgemäß verwendbaren Mitteln enthalten sein. Als solche können im wesentlichen die bei den antimikrobiellen Wirkstoffen genannten Stoffe eingesetzt werden.

[0098] 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. Hinsichtlich weiterer erfindungsgemäß einsetzbarer Bleichmittel sowie hinsichtlich erfindungsgemäß einsetzbarer Bleichaktivatoren und Bleichkatalysatoren sowie hinsichtlich derer bevorzugten Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0099] Das erfindungsgemäß verwendbare 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 geförmigen 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 Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0100] Weiterhin können in enzymhaltigen Mitteln Enzymstabilisatoren vorhanden sein, um ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Enzym vor Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung zu schützen. Als Enzymstabilisatoren sind, jeweils in Abhängigkeit vom verwendeten Enzym, insbesondere geeignet: Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester, vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa substituierte Phenylboronsäuren beziehungsweise deren Salze oder Ester; Peptid-aldehyde (Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus), Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C12, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren; endgruppenverschlossene Fettsäureami-

dalkoxylate; niedere aliphatische Alkohole und vor allem Polyole, beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit; sowie Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natrium-Sulfit und reduzierende Zucker. Weitere geeignete Stabilisatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt. Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise die Kombination aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminoverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

[0101] Hinsichtlich weiterer erfindungsgemäß einsetzbarer Enzyme und Enzymstabilisatoren sowie deren bevorzugten Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0102] Als weitere Inhaltsstoffe kann das erfindungsgemäß verwendbare 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.

[0103] Hinsichtlich erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbarer Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, Schauminhibitoren, Desintegrationshilfsstoffe, "Soil-Release"-Wirkstoffe bzw. "Soil-Repellents" und UV-Absorbenzien sowie hinsichtlich derer bevorzugten Einsatzmengen wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0104] Ein erfindungsgemäß verwendbarer Reiniger für harte Oberflächen kann auch ein oder mehrere Treibmittel (INCI Propellants), üblicherweise in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%, äußerst bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, enthalten.

[0105] Hinsichtlich erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbarer Treibmittel wird auf die Offenlegungsschrift WO2008/101909 verwiesen.

[0106] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Erzeugnis, enthaltend einen erfindungsgemäß verwendbaren Reiniger für harte Oberflächen, und einen Sprühspender. Bei dem Erzeugnis kann es sich hierbei sowohl um ein Einkammer- als auch um ein Mehrkammerbehältnis, insbesondere ein Zweikammerbehältnis handeln. Bevorzugt ist der Sprühspender hierbei ein manuell aktivierter Sprühspender, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühspender (Druckgasbehälter; auch u.a. als Spraydose bezeichnet), selbst Druck aufbauende Sprühspender, Pumpsprühspender und Triggersprühspender, insbesondere Pumpsprühspender und Triggersprühspender mit einem Behälter aus transparentem Polyethylen oder Polyethylenterephthalat. Sprühspender werden ausführlicher in der WO 96/04940 (Procter & Gamble) und den darin zu Sprühspendern zitierten US-Patenten, auf die in dieser Hinsicht sämtlich Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird, beschrieben. Triggersprühspender und Pumpzerstäuber besitzen gegenüber Druckgasbehältern den Vorteil, dass kein Treibmittel eingesetzt werden muß. Durch geeignete, partikelgängige Aufsätze, Düsen etc. (sog. "nozzle-Ventile") auf dem Sprühspender kann gegebenenfalls enthaltenes Enzym in dieser Ausführungsform optional auch in auf Partikeln immobilisierter Form dem Mittel beigefügt werden und so als Reinigungsschaum dosiert werden.

[0107] Bei dem erfindungsgemäß verwendbaren Mittel handelt es sich vorzugsweise um ein Reinigungsmittel, insbesondere um ein Reinigungsmittel für Keramik, besonders bevorzugt von Sanitärkeramik.

[0108] Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Mittel kann in fachüblicher Weise erfolgen, indem die in dem Mittel enthaltenen Komponenten in geeigneter Weise miteinander vermischt werden.

[0109] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Behandeln einer harten Oberfläche, bei dem die Oberfläche mit einem erfindungsgemäß verwendbaren Mittel, wie es im vorangehenden Text beschrieben ist, in Kontakt gebracht wird.

[0110] Dieses Verfahren kann als eigenständiges Behandlungsverfahren für die Oberfläche ausgeführt werden, beispielsweise um sie mit schmutzabweisenden Eigenschaften oder einer oder mehrerer der sonstigen Eigenschaften auszustatten, welche die erfindungsgemäßen Mittel nach der Lehre der vorliegenden Erfindung bewirken. Dabei wird die Oberfläche mit einem erfindungsgemäßen Mittel in Kontakt gebracht.

[0111] Vorzugsweise wird das Verfahren so ausgeführt, dass das Mittel auf der Oberfläche flächig verteilt wird und vorteilhafterweise anschließend entweder nach einer Einwirkzeit von 1 Sekunde bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 bis 10 Minuten, abgespült oder aber trocknen gelassen wird.

[0112] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens erfolgt das In-Kontakt-Bringen bei einer Temperatur von 5 bis 50°C, insbesondere 15 bis 35°C.

[0113] Das Verfahren stellt in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Reinigungsverfahren dar, welches zur Reinigung der Oberfläche dient.

[0114] Insbesondere dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung einer Oberfläche von Keramik, Glas, Edelstahl oder Kunststoff.

[0115] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäß verwendbaren Mittels zum Schutz einer harten Oberfläche gegen Anschmutzungen und/oder zur leichteren Ablösung von Neuanschmutzungen von der Oberfläche, wobei es sich bei der/den Anschmutzung(en) insbesondere um Fäkalschmutz und/oder Biofilme und/oder Proteinbeläge

handelt.

[0116] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung dienen erfindungsgemäß verwendbare 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 vorteil-

hafterweise auf der Oberfläche flächig verteilt und entweder nach einer Einwirkzeit von vorzugsweise 1 bis 10 Minuten abgespült oder aber trocknen gelassen. Nach Behandlung der Oberfläche auf diese Art und Weise ist Fäkalschmutz leichter, oft ohne Zuhilfenahme mechanischer Hilfsmittel, wie etwa einer WC-Bürste, zu entfernen. Zudem lassen sich eventuell eingetrocknete Reinigungsmittelreste leichter abspülen.

[0117] Aus reinigungstechnischen Gründen ist es einerseits günstiger, wenn Oberflächen hydrophile Eigenschaften aufweisen, da sich solche Oberflächen leicht mit üblichen Reinigungsflüssigkeiten auf wässriger Basis benetzen lassen und somit Abwaschprozesse erleichtern. Andererseits ist es auch erwünscht, dass die Oberflächen nach einer Reinigung mit Wasser beziehungsweise mit wasserbasierten Reinigungsmitteln möglichst schnell wieder vom Wasserfilm befreit werden, also das Wasser möglichst schnell und vollständig wieder abläuft, und somit kein Wasserfilm auf der Oberfläche verbleibt. Ansonsten kann beim Eintrocknen des Wasserfilms eine Restanschmutzung auf der Oberfläche verbleiben, beispielsweise eine Kalkablagerung, welche unschön aussieht und eine erneute Anschmutzung, z.B. auch durch Proteine und Mikroorganismen, begünstigen kann. Aus diesem Grunde ist es sehr vorteilhaft, dass die Behandlung einer Oberfläche mit den erfindungsgemäß verwendbaren Mitteln diese Oberfläche hydrophil macht. Dies erleichtert die Benetzung und die Ablösung von Schmutz und bewirkt gleichzeitig, dass die Oberfläche von einem Wasserfilm leicht "entnetzt" wird, wodurch die Bildung von Wassertropfen und somit das Verbleiben von Restanschmutzungen vermieden wird. Diese Eigenschaft ist besonders nützlich dort, wo Oberflächen Kalk- und Schmutz- und Biofilmaablagerungen besonders ausgesetzt sind, wie typischerweise Toilettenschüsseln, Waschbecken, Badewannen und Duschkabinen. Ein weiterer Vorteil dieser Eigenschaft liegt darin, dass Wasser von behandelten Oberflächen schneller abläuft und diese dadurch schneller trocknen. Bei einem Reinigungsprozess ist in der Regel nach der Behandlung der Oberfläche mit Reiniger ein Spülgang mit reinem Wasser erforderlich. Wünschenswert ist, dass die Oberflächen nach diesem Spülgang schnell wieder trocken werden, beispielsweise weil eine schnell abtrocknende Oberfläche bei einem Verbraucher den Eindruck von Sauberkeit verstärkt.

[0118] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäß verwendbaren Mittels zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.

[0119] Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäß verwendeten Polymer-Gemische liegt darin, dass auf damit behandelten Oberflächen die Besiedlung durch und das Wachstum von Mikroorganismen unterdrückt wird, ohne dass dazu Biozide benötigt würden. Man erreicht auf diese Weise eine Oberflächenausrüstung, auf der sich Bakterien nicht bzw. nur in einer wesentlich verlangsamen Weise vermehren können. Dies ist ein deutlicher Vorteil gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere vor dem Hintergrund, dass im Hinblick auf den Umwelt- und Verbraucherschutz der Einsatz von Bioziden zunehmend kritischer gesehen wird.

[0120] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendbare Badreiniger umfassen

- 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% an organischer Säure und/oder eines Salzes organischer Säuren, vorzugsweise ausgewählt aus Ameisensäure, Citronensäure, Milchsäure und Mischungen davon sowie Salzen dieser organischen Säuren;
- 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) und/oder anionische(s) Tensid(e), besonders bevorzugt nichtionische(s) Tensid(e), insbesondere Alkylpolyglykosid(e);
- 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% Verdicker; sowie
- 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% an mindestens zwei Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem mehrarmigen Polyalkoxylat, insbesondere Silyl-Polyalkoxylat, einem Polyesteramid und einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure;
- bei einem pH-Wert von 1 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5.

[0121] Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendbare WC-Reiniger umfassen

- 0,5 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-% an organischer Säure und/oder eines Salzes organischer Säuren, vorzugsweise ausgewählt aus Ameisensäure, Citronensäure, Milchsäure und Mischungen davon sowie Salzen dieser organischen Säuren;
- 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) und/oder anionische(s) Tensid(e), besonders bevorzugt nichtionische(s) Tensid(e), insbesondere Alkylpolyglykosid(e);
- 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% Verdicker; sowie
- 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% an mindestens zwei

Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem mehrarmigen Polyalkoxylat, insbesondere Silyl-Polyalkoxylat, einem Polyesteramid und einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure;

- bei einem pH-Wert von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3.

5 **[0122]** Erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendbare Allzweckreiniger umfassen:

- 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-% an organischer Säure und/oder eines Salzes organischer Säuren, vorzugsweise ausgewählt aus Ameisensäure, Citronensäure, Milchsäure und Mischungen davon sowie Salzen dieser organischen Säuren;
- 10 - 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 6 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) und/oder anionische(s) Tensid(e), besonders bevorzugt Sulfat(e), Sulfonat(e), Fettalkoholethoxylat(e), Alkylpolyglykosid(e) oder Mischungen davon;
- 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-% und insbesondere 1 bis 5 Gew.-% an Fettsäure(n), insbesondere an C₁₂₋₁₈-Fettsäure(n), und/oder eines Salzes davon;
- 15 - 0,1 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 4 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels, insbesondere Ethanol; sowie
- 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 4 Gew.-% und insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-% an mindestens zwei Polymeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem mehrarmigen Polyalkoxylat, insbesondere Silyl-Polyalkoxylat, einem Polyesteramid und einem Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure;
- 20 - bei einem pH-Wert von 8 bis 12, vorzugsweise 9 bis 11.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Synthese von mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten

25

a) Herstellung eines sechsamigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

[0123] Als Ausgangsmaterial wurde ein Polyether-Polyol verwendet, welches ein 6-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von 80/20 und mit einem Molekulargewicht von 12000 g/mol darstellt, das durch anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid unter Verwendung von Sorbitol als Initiator hergestellt wurde. Vor der weiteren Umsetzung wurde das Polyether-Polyol im Vakuum unter Rühren für 1 h auf 80 °C erwärmt. Eine Lösung von Polyether-Polyol (3 g, 0,25 mmol), Triethylendiamin (9 mg, 0,081 mmol) und Dibutylzinndilaureat (9 mg, 0,014 mmol) in 25 ml wasserfreiem Toluol wurde vorgelegt, dazu wurde eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (0,6 ml, 2,30 mmol) in 10 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weiter bei 50°C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des sternförmigen Präpolymers aufweist, als eine farblos viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm⁻¹): 3349 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1719 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,13 (d, -CH₃ von Polymerarmen), 1,21 (t, -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen). Das erhaltene Triethoxysilyl-terminierte Polyalkoxylat weist ein Molekulargewicht von 13500 auf.

35

40

b) Herstellung eines dreiamigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

[0124] Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 2,04 g (0,41 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 317 mg (1,0 Äquivalente) (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei 100°C für 2 Tage gerührt, bis die Schwingungsbande der NCO-Gruppe bei IR-Messung verschwunden war. Man erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist, als eine farblose viskose Flüssigkeit.

50

c) Herstellung eines Gemischs enthaltend ein dreiamiges sowie ein achtarmiges Triethoxysilylterminiertes Polyalkoxylat

[0125] Voranol 4053 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 209 g (16,9 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 20,9 mg (0,01%) Dibutylzinndilaureat und 30,3 g (1,0 Äquivalente) (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan langsam zugegeben. Alternativ zu dem Dibutylzinndilaureat kann etwa auch DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan) als Katalysator verwendet werden. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt, bis die NCO-Bande bei der IR-Messung verschwunden war. Man

55

erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist und eine Mischung aus einem 3-armigen sowie einem 8-armigen Polyalkoxylat in einem Verhältnis von ca. 20/80 darstellt, als eine farblose viskose Flüssigkeit (Hydrostellan S100).

Beispiel 2: WC-Reaktor-Test mit einzelnen Polymeren und Polymer-Mischungen

[0126] Die präventive Wirkung hinsichtlich der Biofilmbildung von verschiedenen Polymeren in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in einem handelsüblichen WC-Reiniger wurde in einem anwendungsnahen dynamischen Testsystem untersucht. Die präventive Wirkung der einzelnen Polymere wurde zudem mit der Wirkung von Mischungen dieser Polymere verglichen.

Der sogenannte WC-Reaktor stellt die Spülzyklen einer Toilette und somit das periodische Benetzen und Trocknen von Keramikoberflächen nach.

Dieses System erlaubt es, Adhäsion und Biofilmbildung in einem Testsystem auf mehreren unterschiedlichen Oberflächen über einen definierten Zeitraum von 48 h zu untersuchen. Anstelle von Wasser in einer realen Toilette wird in diesem Modell frisches Medium (TBY 1:50) über die Kacheln geleitet.

Der Reaktor wird zunächst mit 680 ml Medium befüllt und mit einem Keimgemisch, bestehend aus *Dermacoccus nishinomiyaensis* DSMZ 20448, *Bradyrhizobium japonicum* DSMZ 1982 und *Xanthomonas campestris* DSMZ 1526, welches in wässrigen Umgebungen einen stabilen Biofilm bildet, angeimpft. Die Inkubation erfolgt über Nacht, damit sich die Keimflora in dem System etablieren kann.

[0127] Die 'Wasserspülungen' erfolgen halbautomatisch gesteuert durch eine Pumpe und das zeitversetzte Öffnen eines Magnetventils. Pro Spülgang werden 680 ml Medium verwendet. Am ersten und zweiten Tag nach der Inkubation wird jeweils 15mal gespült, wobei ein einzelner Spülgang 20 Minuten dauert.

Die Kacheln werden nach insgesamt 30 Spülgängen am Ende des Reaktorlaufs entnommen.

[0128] Die waagrecht platzierten Kacheln wurden vor dem Einspannen in den Reaktor in 15 - 20 ml der Polymerlösungen mit definierten Konzentrationen für drei Minuten getaucht, anschließend kurz mit Wasser gespült und für zwei Stunden bei 60°C getrocknet. Als Lösungsmittel wurde eine Reinigerformulierung verwendet.

[0129] Die Keramik-Kacheln werden nach Entnahme aus dem Reaktor bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit je 6 ml 0,01%iger SafraninO -Lösung 15 Minuten angefärbt. Danach wird die Färbelösung abgesaugt, mit H_2O_{bidest} nicht-gebundener Farbstoff von den Gläsern entfernt und die gefärbten Kacheln werden getrocknet. Die angefärbten Oberflächen werden eingescannt und mit Corel Draw Paint 9 ausgewertet. Der Hintergrundwert (verursacht durch die Keramik) wird anhand von unbehandelten Oberflächen gemessen und von der detektierten Farbintensität der gefärbten Kacheln abgezogen. Als Referenz wird die Intensität des Biofilms auf Kacheln, welche im Vorfeld lediglich mit dem Reiniger ohne Polymerzusatz behandelt wurden, auf 100% Biofilmbildung bzw. 0% Biofilmreduktion gesetzt.

Tabelle 1: Biofilm-reduzierende Wirkung von einzelnen Polymeren und Kombinationen der Polymere formuliert in einem WC-Reiniger

Polymer(e)	Konz. [Gew.-%]	Biofilmreduktion [%]
Copolymer aus Diallyldimethylammoniumacrylamid und Acrylsäure	0,5	25 ± 7
DSM Hybrane DAEO 5000	0,1 0,5 1,0 1,5 2,0	35 ± 7 36 ± 2 49 ± 4 61 ± 8 67 ± 12
Hydrostellan S100	0,01 0,05 0,1 0,25 0,5 1,0	14 ± 5 42 ± 6 53 ± 9 71 ± 4 43 ± 2 14 ± 14
Copolymer aus Diallyldimethylammoniumacrylamid und Acrylsäure + DSM Hybrane DAEO 5000	0,5 0,1	 58 ± 7
DSM Hybrane DAEO 5000 +	0,1	

(fortgesetzt)

Polymer(e)	Konz. [Gew.-%]	Biofilmreduktion [%]
Hydrostellan S100	0,05	69 ± 1
Kontrolle (ohne Polymer)	0	0

[0130] Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf die enthaltene Menge an Aktivsubstanz. Bei DSM Hybrane DAEO 5000 handelt es sich um verzweigtes Polyesteramid, das quaternisierte Ammoniumgruppen und langkettige Polyoxyethylen-Gruppen enthält.

[0131] Überraschenderweise stellte sich heraus, dass Kombinationen der Polymere eine deutlich höhere präventive Wirkung gegenüber der Biofilmbildung zeigen als die einzelnen Polymere in derselben Einsatzmenge. Es ist daher davon auszugehen, dass ein synergistischer Effekt vorliegt. Bei Einsatz von Polymer-Mischungen kann somit derselbe Gesamteffekt mit einer relativ geringen Gesamtmenge an Polymeren erreicht werden.

Beispiel 3: Überprüfung der bioziden Eigenschaften der Polymere

[0132] Die bioziden Eigenschaften der einzelnen Polymere wurde gemäß DIN-Norm EN 1276 an *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus hirae*, *Pseudomonas aeruginosa* und *Escherichia coli* untersucht.

[0133] Die bioziden Eigenschaften wurden anschließend mit den biorepulsiven Eigenschaften der Polymere verglichen, die wie in Beispiel 2 beschrieben ermittelt wurden.

Als Referenz für diesen Versuch dienten Kacheln, welche im Vorfeld mit Wasser behandelt wurden, um eine Biofilmreduktion durch den WC-Reiniger selbst zu ermitteln.

[0134] Hinsichtlich der biorepulsiven Wirksamkeit zeigte der WC-Reiniger unter Zusatz der Polymere HydroStellan, DSM Hybrane Quat bzw. DSM Hybrane 5000 jeweils eine um ca. 70% erhöhte Biofilmreduktion. Die biozide Wirkung der verschiedenen Reiniger-Formulierungen hingegen blieb weitestgehend erhalten. Sowohl die 80%igen Reiniger/Polymer-Formulierungen unter 'clean' und 'dirty' Bedingungen, als auch die 10%igen Formulierungen unter 'clean' Bedingungen zeigten die gleiche biozide Wirkung wie der WC-Reiniger ohne Polymer.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der bioziden (EN1276) und der biorepulsiven Wirksamkeit (Biofilmreduktion) verschiedener, in WC-Reiniger formulierter Polymere

	EN1276 Konzentration Versuchsbedingung	80%		Biofilmreduktion [%]
		clean	dirty	
WC-Reiniger + 0,25 Gew.-% Hydrostellan	S. aureus E. hirae P. aeruginosa E. coli	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	71 ± 5
WC-Reiniger + 1 Gew.-% AS DSM Hybrane DAEO Quat	S. aureus E. hirae P. aeruginosa E. coli	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	66 ± 7
WC-Reiniger + 1 Gew.-% AS DSM Hybrane DAEO 5000	S. aureus E. hirae P. aeruginosa E. coli	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	68 ± 4
WC-Reiniger (Kontrolle)	S. aureus E. hirae P. aeruginosa E. coli	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	2,97E+05 1,32E+05 2,73E+05 1,73E+05	-6 ± 1

EP 2 473 592 B1

Beispiel 4: Formulierungen

a) WC-Reiniger-Rezepturen

5 **[0135]**

	Komponente					
	C9/11-8EO (Neodol 91/8E)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
10	Ameisensäure	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
	Xanthan-Verdicker (Kelzan ASX-T)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
	Parfüm	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
15	NaOH	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Copolymer aus Diallyldimethylammoniumacrylamid und Acrylsäure	0,5	--	0,5	0,5	0,3
	DSM Hybrane 5000	0,1	0,1	--	0,1	0,05
	Hydrostellan S100	--	0,05	0,05	0,05	0,05
20	Farbstoffe	+	+	+	+	+
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

25 **[0136]** Die Angaben in der Tabelle sind in Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Der pH-Wert der Zusammensetzungen wurde auf 2,2 eingestellt. Die Viskosität der Zusammensetzungen betrug bei 20°C 550 mPaxs (Brookfield LV-DV II+, Spindel 31, 20 UpM).

b) Badreiniger-Rezepturen

30 **[0137]**

	Komponente					
	C8/10-Alkylpolyglucosid (Glucopon 215 UP)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
35	Citronensäure-1-Hydrat	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
	Parfüm	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	NaOH	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
40	Copolymer aus Diallyldimethylammoniumacrylamid und Acrylsäure	0,5	--	0,5	0,5	0,3
	DSM Hybrane 5000	0,1	0,1	--	0,1	0,05
	Hydrostellan S100	--	0,05	0,05	0,05	0,05
	Konservierungsmittel	+	+	+	+	+
45	Farbstoffe	+	+	+	+	+
	Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

50 **[0138]** Die Angaben in der Tabelle sind in Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Der pH-Wert der Zusammensetzungen wurde auf 3,9 eingestellt. Die Viskosität der Zusammensetzungen betrug bei 20°C weniger als 10 mPaxs (Brookfield LV-DV II+, Spindel 31, 20 UpM).

c) Allzweckreiniger

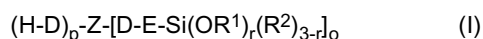
55 **[0139]**

Komponente					
C10/13-Alkylbenzolsulfonsäure, Natriumsalz (Maranil A55)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
C12/18-Fettsäure-Natriumsalz	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
C12/18-7EO (Dehydol LT7)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Tri-Natriumcitrat-2-Hydrat	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Ethanol	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Parfüm	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Copolymer aus Diallyldimethylammoniumacrylamid und Acrylsäure	0,5	--	0,5	0,5	0,3
DSM Hybrane 5000	0,1	0,1	--	0,1	0,05
Hydrostellan S100	--	0,05	0,05	0,05	0,05
Konservierungsmittel	+	+	+	+	+
Farbstoffe	+	+	+	+	+
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

[0140] Die Angaben in der Tabelle sind in Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Der pH-Wert der Zusammensetzungen wurde auf 10,0 eingestellt.

Patentansprüche

- Verwendung eines Mittels, enthaltend ein Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure sowie ein mehrarmiges sternförmiges Polyalkoxylat und/oder ein Polyesteramid zur Verminderung der Anhaftung von Mikroorganismen an eine harte Oberfläche.
- Verwendung eines Mittels, enthaltend ein Copolymer aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure sowie ein mehrarmiges sternförmiges Polyalkoxylat und/oder ein Polyesteramid zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem mehrarmigen sternförmigen Polyalkoxylat um ein Silyl-Polyalkoxylat, insbesondere um eine Verbindung der Formel (I)



handelt, worin

Z für einen (o+p)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht, vorzugsweise für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen,

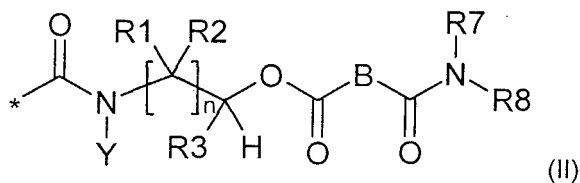
D einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen o+p Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest D jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu D gehöriges Sauerstoffatom mit E beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist, und wobei D vorzugsweise für $-(CHR^3-CHR^4-O)_q-$ steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und q eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet,

E für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, vorzugsweise für eine kovalente Bindung oder für den Rest $-C(O)-NH-(CH_2)_3-$,

OR^1 eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und

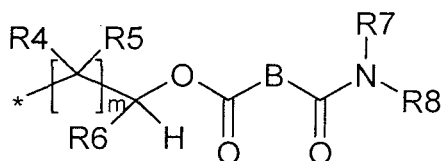
o eine ganze Zahl ≥ 1 ist und p für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und o+p einen Wert von 3 bis 100 aufweist, wobei o vorzugsweise für 1 oder 2 steht und p eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyesteramid mindestens zwei Gruppen gemäß Formel (II)



enthält, wobei

Y für H, C₁₋₂₀-(Cyclo-)Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl oder



steht,

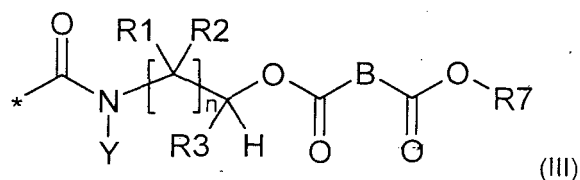
B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht,

R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-(Cyclo-)Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,

R7 und R8 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,

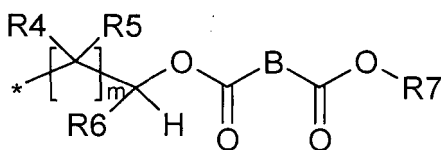
sowie m und n unabhängig voneinander einen Wert von 1 bis 4 annehmen.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyesteramid mindestens zwei Gruppen gemäß Formel (III)



enthält, wobei

Y für H, C₁₋₂₀-(Cyclo-)Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl oder



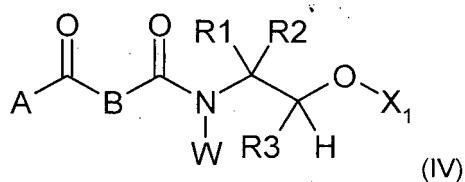
steht,

B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht,

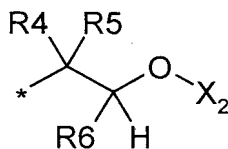
R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-(Cyclo-)Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,

R7 für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl steht, sowie m und n unabhängig voneinander einen Wert von 1 bis 4 annehmen.

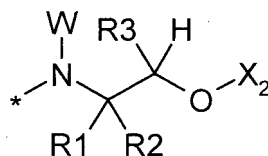
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Polyesteramid um ein Polymer gemäß Formel (IV)



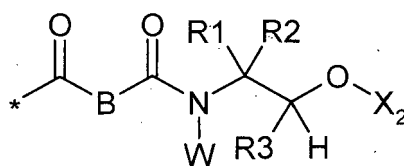
handelt, wobei
W für H, C₁₋₂₀-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl oder



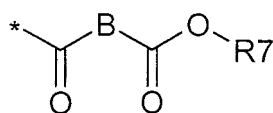
steht,
A für OH oder



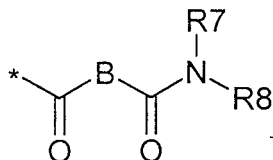
steht,
B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht, X₁ für



steht,
X₂ für H, X₁,



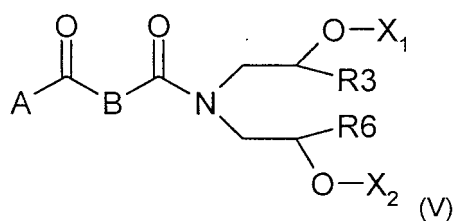
oder



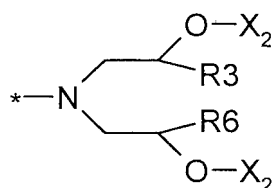
steht,
R1, R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl oder -CH₂-OX₂ stehen,
R7 und R8 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Polyesteramid

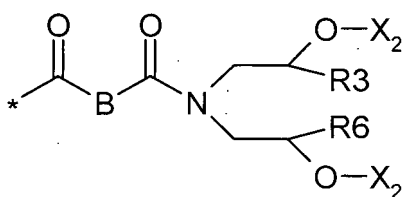
um ein Polymer gemäß Formel (V)



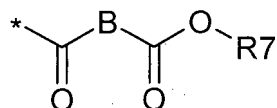
handelt, wobei
A für OH oder



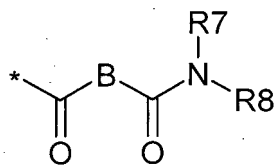
steht,
B für C₂₋₂₄-Alkylen oder C₆₋₂₄-Arylen steht, X₁ für



steht,
 X_2 für Wasserstoff, X_1 ,



oder



steht,
R3 und R6 unabhängig voneinander für H, C₁₋₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen,
R7 und R8 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Heteroatome substituiertes und/oder durch Heteroatome enthaltende Gruppen substituiertes C₁₋₂₈-Alkyl oder C₆₋₁₀-Aryl stehen.

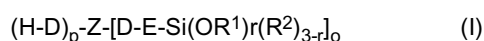
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** R7 und R8 unabhängig voneinander ein- oder mehrfach substituiert sind durch Gruppen ausgewählt aus Alkoholen, Ethern, Polyethern, Estern, Cyanid, Carbonat, Urethan, Harnstoff, Amid, Imid, Amin, Imin, Imidazol, Oxim, Sulfid, Thiol, Thioharnstoff, Sulfon.

Sulfonoxid, Sulfat, Phosphat, Phosphin, Phosphinoxid, Silan, Silikon, Silikat, Fluor, Chlor, Brom oder Iod sowie aus Gruppen, die mindestens eine der zuvor genannten funktionellen Gruppen enthalten.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 4 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** R7 und R8 unabhängig voneinander quaternisierte Aminogruppen oder Polyethergruppen, insbesondere Polyoxyethylengruppen, oder beliebige Mischungen davon enthalten und insbesondere ausgewählt sind aus Tri(m)ethylammoniumalkyl-Resten sowie gegebenenfalls veretherter Polyoxyethylengruppen mit 6 bis 10 Oxyethylen-Einheiten.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem quaternären Ammoniumacrylamid des Copolymers aus quaternärem Ammoniumacrylamid und Acrylsäure um ein Diallyldimethylammoniumacrylamid handelt.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel mindestens ein Tensid enthält.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel einen pH-Wert von weniger als 9, insbesondere von 0 bis 6, vorzugsweise von 1 bis 5 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 aufweist.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Mittel um ein Reinigungsmittel handelt, vorzugsweise ein Reinigungsmittel für Keramik, insbesondere für Sanitärkeramik.

Claims

1. The use of an agent containing a copolymer of quaternary ammonium acrylamide and acrylic acid, and a multi-arm star-shaped polyalkoxylate and/or a polyester amide, for reducing the adherence of microorganisms to a hard surface.
2. The use of an agent containing a copolymer of quaternary ammonium acrylamide and acrylic acid, and a multi-arm star-shaped polyalkoxylate and/or a polyester amide, for bacteriostatically finishing a hard surface.
3. The use according to either claim 1 or claim 2, **characterized in that** the multi-arm star-shaped polyalkoxylate is a silyl polyalkoxylate, in particular a compound of formula (I)



in which

Z represents a (o+p)-valent functional group having at least three carbon atoms, preferably an at least trivalent, in particular trivalent to octavalent, acyclic or cyclic hydrocarbon functional group having 3 to 12 carbon atoms, D is a divalent polyoxyalkylene functional group in which the o+p polyoxyalkylene functional groups bound to Z can be different from one another, and in which a functional group D is bound to Z by an oxygen atom belonging to Z and to E or hydrogen by an oxygen atom belonging to D, respectively, and in which D preferably represents $-(CHR^3-CHR^4-O)_q-$, R^3 and R^4 being, independently of one another, hydrogen, methyl or ethyl, and q being an integer from 2 to 10000,

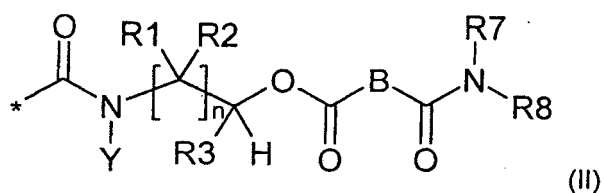
E represents a chemical bond or a divalent organic functional group having 1 to 50 carbon atoms, preferably a covalent bond or the functional group $-C(O)-NH-(CH_2)_3-$,

OR^1 is a hydrolyzable group, R^1 and R^2 are, independently of one another, a linear or branched alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, and r is an integer from 1 to 3, and

o is an integer ≥ 1 , and p represents 0 or an integer ≥ 1 , and o+p has a value of 3 to 100, o preferably representing 1 or 2, and p preferably being an integer from 3 to 8.

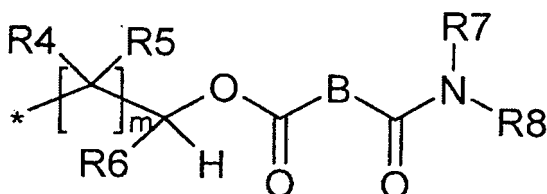
4. The use according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the polyester amide contains at least two groups

according to formula (II),



in which

Y represents H, C₁₋₂₀-(cyclo)alkyl, C₆₋₁₀-aryl or



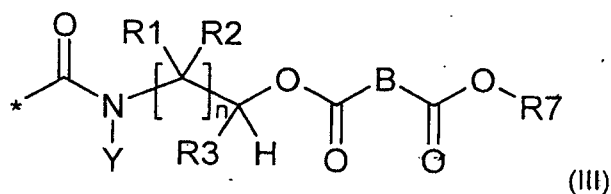
B represents C₂₋₂₄-alkylene or C₆₋₂₄-arylene,

R1, R2, R3, R4, R5 and R6 represent, independently of one another, H, C₁₋₈-(cyclo)alkyl or C₆₋₁₀-aryl,

R7 and R8 represent, independently of one another, C₁₋₂₈-alkyl or C₆₋₁₀-aryl, optionally substituted with heteroatoms,

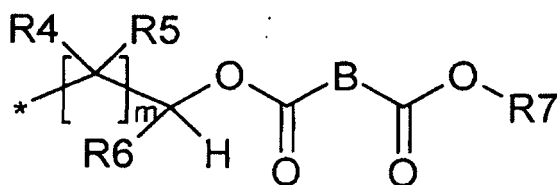
and m and n assume, independently of one another, a value of from 1 to 4.

5. The use according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the polyester amide contains at least two groups according to formula (III),



in which

Y represents H, C₁₋₂₀-(cyclo)alkyl, C₆₋₁₀-aryl or



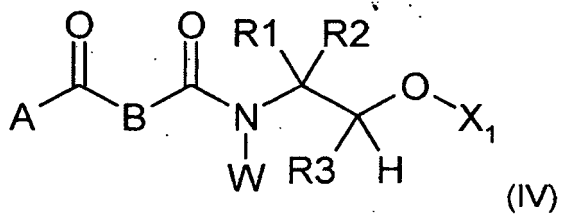
B represents C₂₋₂₄-alkylene or C₆₋₂₄-arylene,

R1, R2, R3, R4, R5 and R6 represent, independently of one another, H, C₁₋₈-(cyclo)alkyl or C₆₋₁₀-aryl,

R7 represents C₁₋₂₈-alkyl or C₆₋₁₀-aryl, optionally substituted with heteroatoms,

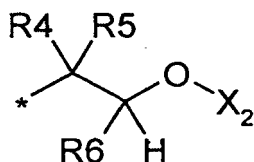
and m and n assume, independently of one another, a value of from 1 to 4.

6. The use according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the polyester amide is a polymer according to formula (IV),

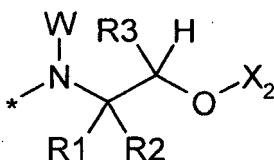


10 in which

W represents H, C₁₋₂₀-alkyl, C₆₋₁₀-aryl or

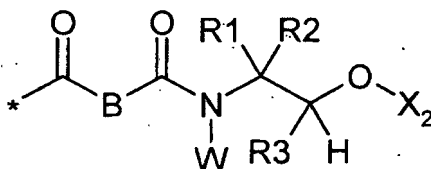


20 A represents OH or

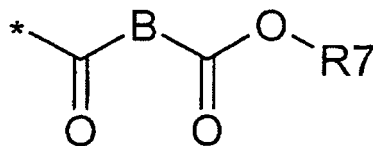


30 B represents C₂₋₂₄-alkylene or C₆₋₂₄-arylene,

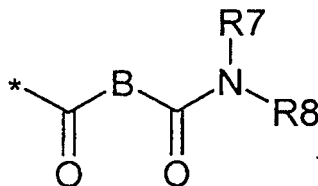
X₁ represents



40 X₂ represents H, X₁,



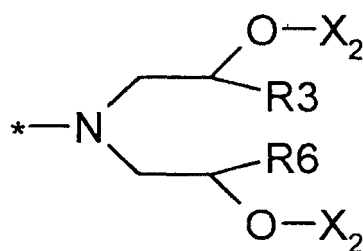
or



R1, R2, R3, R4, R5 and R6 represent, independently of one another H, C₁₋₈-alkyl, C₆₋₁₀-aryl or -CH₂-OX₂,

R7 and R8 represent, independently of one another, C₁₋₂₈-alkyl or C₆₋₁₀-aryl, optionally substituted with heteroatoms.

- in which
A represents OH or


$$\begin{array}{c}
 \text{O} \quad \quad \text{O} \\
 \parallel \quad \parallel \\
 * - \text{C} - \text{B} - \text{C} - \text{N} - \begin{array}{l} \text{---} \text{O-X}_2 \\ \text{---} \text{R3} \\ \text{---} \text{R6} \\ \text{---} \text{O-X}_2 \end{array}
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{*} \quad \text{B} \quad \text{O} \text{---} \text{R7} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{R7} \\ | \\ \text{*} - \text{C}(=\text{O}) - \text{B} - \text{C}(=\text{O}) - \text{N} - \text{R8} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$$

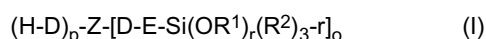
8. The use according to one of claims 4 to 7, **characterized in that** R7 and R8 are, independently of one another, mono- or polysubstituted with groups selected from alcohols, ethers, polyethers, esters, cyanide, carbonate, urethane, urea, amide, imide, amine, imine, imidazol, oxime, sulfide, thiol, thiourea, sulfone, sulfonoxide, sulfate, phospho-

phate, phosphine, phosphine oxide, silane, silicone, silicate, fluorine, chlorine, bromine or iodine, and from groups containing at least one of the above-mentioned functional groups.

9. The use according to one of claims 4 to 8, **characterized in that** R7 and R8, independently of one another, contain quaternized amino groups or polyether groups, in particular polyoxyethylene groups, or any desired mixtures thereof, and in particular are selected from tri(m)ethylammonium alkyl functional groups and, optionally, ethered polyoxyethylene groups having 6 to 10 oxyethylene units.
10. The use according to one of claims 1 to 9, **characterized in that** the quaternary ammonium acrylamide of the copolymer of quaternary ammonium acrylamide and acrylic acid is a diallyldimethylammonium acrylamide.
11. The use according to one of claims 1 to 10, **characterized in that** the agent contains at least one surfactant.
12. The use according to one of claims 1 to 11, **characterized in that** the agent has a pH of less than 9, in particular of from 0 to 6, preferably of from 1 to 5 and particularly preferably of from 2 to 4.
13. The use according to one of claims 1 to 12, **characterized in that** the agent is a cleaning agent, preferably a cleaning agent for ceramics, in particular for sanitary ceramics.

Revendications

1. Utilisation d'un produit contenant un copolymère composé d'un acrylamide d'ammonium quaternaire et d'un acide acrylique ainsi qu'un polyalcoylate en forme d'étoile à plusieurs bras et/ou un polyesteramide visant à réduire l'adhérence de micro-organismes sur une surface dure.
2. Utilisation d'un produit contenant un copolymère composé d'un acrylamide d'ammonium quaternaire et d'un acide acrylique ainsi qu'un polyalcoylate en forme d'étoile à plusieurs bras et/ou un polyesteramide visant au traitement bactériostatique d'une surface dure.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, **caractérisée en ce qu'il** s'agit, concernant le polyalcoylate en forme d'étoile à plusieurs bras, d'un polyalcoylate de silyle, notamment d'un composé de la formule (I)



soit

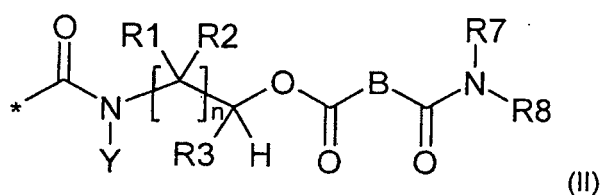
Z pour un résidu de valeur (o+p) comportant au moins trois atomes de carbone, préférablement pour un résidu d'hydrocarbure acyclique ou cyclique au moins trivalent, notamment de trivalent à hexavalent comportant 3 à 12 atomes de carbone,

D symbolisant un résidu de polyoxyalkylène bivalent, les résidus de polyoxyalkylène o+p liés à Z pouvant être chacun différents, et un résidu D étant respectivement relié à un atome d'oxygène appartenant à Z par Z et à un atome d'oxygène appartenant à D par E resp. hydrogène, et D symbolisant préférablement $-(CHR^3-CHR^4-O)_q-$, R³ et R⁴ symbolisant indépendamment l'un de l'autre de l'hydrogène, du méthyle ou de l'éthyle et q symbolisant un nombre entier allant de 2 à 10 000,

E symbolisant une liaison chimique ou un résidu organique bivalent comportant 1 à 50 atomes de carbone, préférablement une liaison covalente ou le résidu $-C(O)-NH-(CH_2)_3-$,

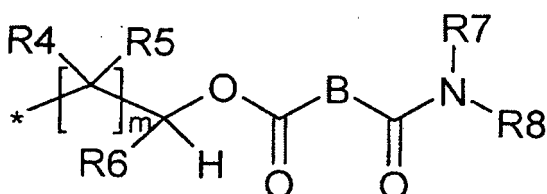
OR¹ symbolise un groupe hydrolysable, R¹ et R² symbolisent indépendamment l'un de l'autre un groupe d'alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et r représentant un nombre entier allant de 1 à 3 et o représentant un nombre entier ≥ 1 et p représentant 0 ou un autre nombre entier ≥ 1 , et o+p possédant une valeur allant de 3 à 100, o représentent préférablement 1 ou 2 et p symbolisant un nombre allant de 3 à 8.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le polyesteramide contient au moins deux groupes selon la formule (II)



où

Y représente H, C₁₋₂₀-(Cyclo-)alkyle, C₆₋₁₀-aryle ou

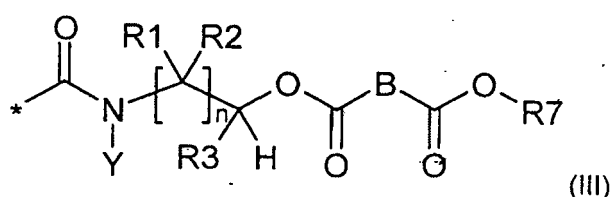


B représente les alkyles C₂₋₂₄ ou les aryles C₆₋₂₄,

R1, R2, R3, R4, R5 et R6 représentent indépendamment les uns des autres H, C₁₋₈-(Cyclo)alkyle ou C₆₋₁₀-aryle, R7 et R8 représentent indépendamment l'un de l'autre C₁₋₂₈-alkyle ou C₆₋₁₀-aryle, le cas échéant remplacés par des hétéroatomes,

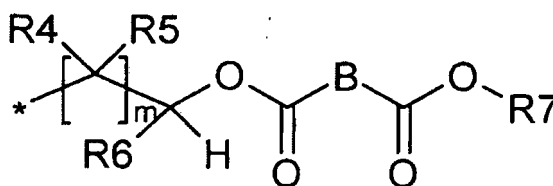
ainsi que m et n indépendamment l'un de l'autre admettent une valeur allant de 1 à 4.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le polyesteramide contient au moins deux groupes selon la formule (III)



où

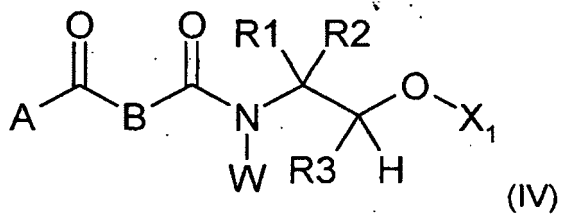
Y représente H, C₁₋₂₀-(Cyclo-)alkyle, C₆₋₁₀-aryle ou



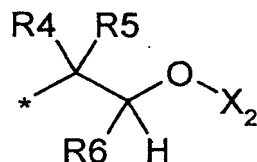
B représente les C₂₋₂₄-alkyles ou les C₆₋₂₄-aryles,

R1, R2, R3, R4, R5 et R6 représentent indépendamment les uns des autres H, C₁₋₈-(Cyclo)alkyle ou C₆₋₁₀-aryle, R7 représente C₁₋₂₈-alkyle ou C₆₋₁₀-aryle, le cas échéant remplacés par des hétéroatomes, ainsi que m et n indépendamment l'un de l'autre admettent une valeur allant de 1 à 4.

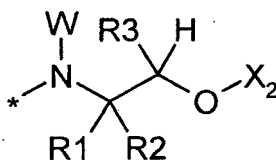
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce qu'il s'agit**, concernant le polyesteramide, d'un polymère selon la formule (IV)



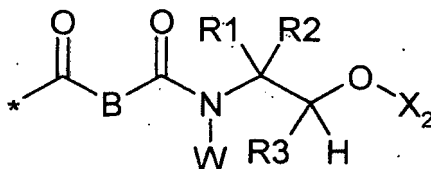
10 où
W représente H, C₁₋₂₀-alkyle, C₆₋₁₀-aryle ou



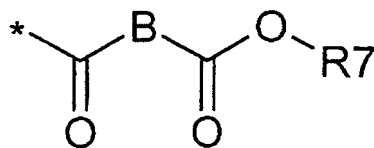
20 A représente OH ou



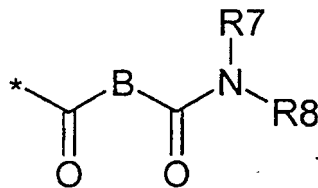
30 B représente les C₂₋₂₄-alkyles ou les C₆₋₂₄-alkyles,
X₁ représente



40 X₂ représente H, X₁



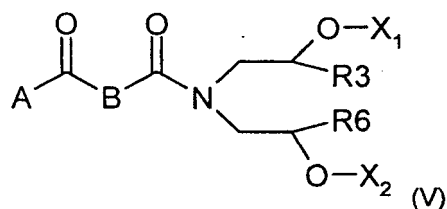
ou



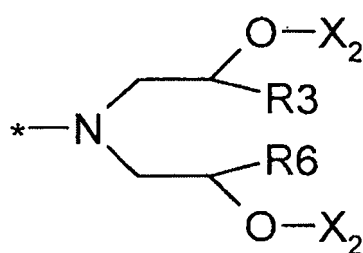
R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ et R₆ représentent indépendamment les uns des autres H, C₁₋₈-(Cyclo)alkyle, C₆₋₁₀-aryle ou -CH₂-OX₂,

R7 et R8 représentent indépendamment l'un de l'autre C₁₋₂₈-alkyle ou C₆₋₁₀-aryle, le cas échéant remplacés par des hétéroatomes.

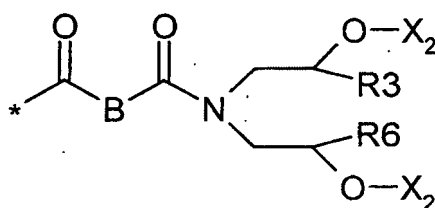
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'il s'agit**, concernant le polyesteramide, d'un polymère selon la formule (V)



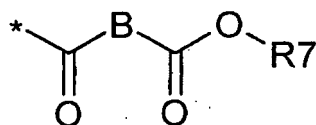
où
A représente OH ou



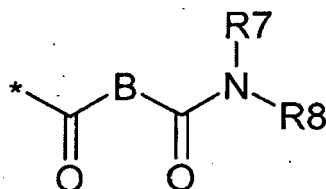
B représente les C₂₋₂₄-alkyles ou C₆₋₂₄-aryles,
X₁ représente



X₂ représente l'hydrogène, X₁



ou



R3 et R6 représentent indépendamment l'un de l'autre H, C₁₋₈-alkyle ou C₆₋₁₀-aryle,
R7 et R8 représentent indépendamment l'un de l'autre C₁₋₂₈-alkyle ou C₆₋₁₀-aryle le cas échéant remplacés par des hétéroatomes et/ou par des groupes contenant des hétéroatomes.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, **caractérisée en ce que** R7 et R8 indépendamment l'un de l'autre sont remplacés une ou plusieurs fois par des groupes sélectionnés parmi les alcools, les éthers, les polyéthers, les esters, le cyanure, le carbonate, l'uréthane, l'urée, l'amide, l'imide, l'amine, l'imine, l'imidazol, l'oxime, le sulfure, le thiocarbamide, le sulfone, l'oxyde de sulfone, le sulfate, le phosphate, la phosphine, l'oxyde de phosphine, le silane, le silicone, le silicate, le fluor, le chlore, le brome ou l'iode ainsi que parmi des groupes contenant au moins un des groupes fonctionnels précédemment mentionnés.
9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, **caractérisée en ce que** R7 et R8 indépendamment l'un de l'autre contiennent des groupes aminés quaternaires ou des groupes de polyéther, notamment des groupes de polyoxyéthylènes ou des composés quelconques de ceux-ci, et sont notamment sélectionnés parmi les résidus d'alkyl de tri(m)éthylammonium ainsi que, le cas échéant, les groupes de polyoxyéthylène étherifiés comportant 6 à 10 unités d'oxyéthylène.
10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisée en ce qu'il** s'agit, concernant l'acrylamide d'ammonium quaternaire du copolymère issu de l'acrylamide d'ammonium quaternaire et de l'acide acrylique, d'un acrylamide de diallyldiméthylammonium.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le produit contient au moins un tensioactif.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisée en ce que** le produit possède une valeur pH inférieure à 9, notamment de 0 à 6, préférablement de 1 à 5 et très préférablement de 2 à 4.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisée en ce qu'il** s'agit, concernant le produit, d'un produit détergent, préférablement d'un produit détergent pour céramique, notamment pour la céramique sanitaire.

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 2006005358 A [0006]
- WO 2008068236 A [0014] [0037]
- WO 2008068235 A [0014] [0037]
- WO 2009071452 A [0015]
- WO 2003063926 A [0021]
- WO 2007096056 A [0021]
- DE 102008063070 [0021]
- WO 9916810 A [0051]
- WO 0058388 A [0051]
- WO 200810190 A [0072]
- WO 2008101909 A [0093] [0094] [0098] [0101] [0103] [0105]
- WO 9604940 A [0106]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **VON PASTER et al.** *J. Bac.*, 2001, vol. 183 (12), 3770-3783 [0062]