

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 1/66, 3/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14070 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1995 (26.05.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03641 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. November 1994 (07.11.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 38 973.2 15. November 1993 (15.11.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENKE, Ronald [DE/DE]; Nietzschestrasse 9, D-40822 Mettmann (DE). PLAN- TIKOW, Petra [DE/DE]; Bayernstrasse 2, D-40883 Ratingen (DE). DITZE, Alexander [DE/DE]; Intzestrasse 2, D-42859 Remscheid (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD OF CLEANING BATHROOM FITTINGS (II) (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON BADEZIMMERARMATUREN (II) (57) Abstract The invention concerns a method of cleaning bathroom fittings and the surfaces of other solid objects, the method calling for the objects to be cleaned to be treated with an undiluted cleaning aqueous solution, including a chalk-dissolving acid or an alkali-metal salt thereof, and whose surfactant content consists of at least 50 % by wt. of alkylpolyglycoside. The method proposed has a high cleaning action, does not produce residues and does not damage the materials cleaned. (57) Zusammenfassung Es handelt sich um ein Verfahren zur Reinigung von Badezimmerarmaturen und anderen festen Oberflächen, bei dem die zu reinigenden Objekte mit einer unverdünnten wäßrigen Reinigungslösung behandelt werden, die eine kalklösende Säure oder deren Alkalisalz enthält und deren Tensidgehalt wenigstens zu 50 Gew.-% aus Alkylpolyglycosid besteht. Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Reinigungswirkung, Rückstandsfreiheit und Materialschonung aus.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zur Reinigung von Badezimmerarmaturen (II)"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von festen Oberflächen, insbesondere von Armaturen in Badezimmern und ähnlichen Räumlichkeiten.

Zur Reinigung von festen Oberflächen und Armaturen, insbesondere im Badezimmerbereich, werden Reinigungsmittel häufig in Form von Schaum appliziert, da diese Anwendungsform den Vorteil hat, daß die Reinigungsmittel auch an senkrechten und schrägen Flächen gut haften und nicht in kürzester Zeit von diesen Flächen ablaufen. Ein derartiges Reinigungsverfahren mit Schaum, bei dem als wesentliche Tenside im Reiniger Alkylpolyglycoside verwendet werden, wird in der älteren deutschen Patentanmeldung P 42 16 380.3 beschrieben. Der Schaum enthält eine verhältnismäßig niedrige Konzentration an Tensid, die für dieses Verfahren ausreichend ist. Nachteilig bei der Anwendung der Reinigungsmittel in Form von Schaum ist die Tatsache, daß wegen der niedrigen Tensidkonzentration und der für die Erzeugung des Schaum notwendigen Vorrichtungen, wie Sprühpumpen und Aerosolverpackungen, eine Verdünnung der Reinigungsmittel zu verdünnteren wäßrigen Lösungen auf große Schwierigkeiten stößt. Andererseits ist die Anwendung ein und desselben Mittels einmal in konzentrierter und zum anderen Mal in stärker verdünnter Form heute besonders erwünscht, da für die übliche Unterhaltsreinigung die Anwendung konzentrierter Mittel nicht notwendig ist. Aus diesem Grunde werden nach wie vor auch wäßrige Reinigungsflüssigkeiten als solche zur Reinigung von Oberflächen und Armaturen im Badezimmerbereich entweder konzentriert oder bei Bedarf in verdünnter Form eingesetzt. Insbesondere bei der Anwendung in konzentrierter Form weist dieses Verfahren bis heute noch eine Reihe von Problemen auf. So erfordern viele Präparate ein gründliches Nachspülen mit Wasser und Trockenwischen, um zu vermeiden, daß Rückstände der Reinigungsmittel auf hochglänzenden Oberflächen, beispielsweise Spiegeln, Kachelflächen oder Chromflächen sichtbar bleiben. Ursachen sind die mangelnde Gleichmäßigkeit und mangelnde Trans-

- 2 -

parenz der Reinigungsmittelrückstände. Ein weiteres Problem im modernen Badezimmer ist die Reinigung der zahlreichen Gegenstände aus Kunststoffen, beispielsweise Badewannen, Duschkabinen oder Armaturenteile. Die verschiedenen hier anzutreffenden Kunststoffe, wie Polymethacrylat, Polypropylen, Polyacetal und schlagfestes Polystyrol (ABS) unterliegen in sehr unterschiedlichem Maß der Spannungsrißkorrosion, die durch tensidische Reinigungsmittel beträchtlich verstärkt wird und zur vollständigen Funktionslosigkeit derartiger Objekte führen kann. Ein weiterer Nachteil bei der Anwendung der bekannten konzentrierten Flüssigreiniger ist die Schädigung von empfindlichen Emailleflächen, die dann auftritt, wenn die Reiniger zur Entfernung von Kalkablagerungen sauer eingestellt sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen und Armaturen, insbesondere im Badbereich zu entwickeln, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zur Reinigung von Badezimmerarmaturen und anderen festen Oberflächen, bei dem die zu reinigenden Armaturen oder Oberflächen mit einer unverdünnten wäßrigen Reinigungslösung behandelt werden, die eine kalklösende Säure oder deren Alkalisalz enthält und deren Tensidgehalt wenigstens zu 50 Gew.-% aus Alkylpolyglycosid besteht. Vorzugsweise enthält die wäßrige Reinigungslösung keine anderen nichtionischen Tenside außer Alkylpolyglykosiden.

Das neue Reinigungsverfahren zeichnet sich durch eine sehr gute Reinigungswirkung aus und erlaubt es, Kalkrückstände auch auf empfindlichen Oberflächen ohne Schädigungen zu entfernen. Auch dann, wenn nicht gründlich nachgespült oder nachpoliert wird, entstehen gleichmäßige und transparente Rückstände, die auch auf hochglänzenden Flächen praktisch unsichtbar sind. Auch bei hohen Tensidkonzentrationen in der Reinigerlösung wird an den im Badezimmerbereich üblichen Kunststoffmaterialien praktisch keine Beschleunigung der Spannungsrißkorrosion beobachtet.

- 3 -

Bei den in der wäßrigen Reinigungslösung als Tenside verwendeten Alkylpolyglycosiden handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel I:



in der R einen langkettigen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G einen glycosidisch gebundenen Rest eines Monosaccharids und n einen Wert zwischen 1 und 10 bedeuten.

Alkylpolyglycoside sind als oberflächenaktive Substanzen seit mehr als 50 Jahren bekannt und können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. In diesem Zusammenhang sei nur auf die europäische Patentanmeldung 362 671 hingewiesen, in der auch Literatur zu älteren Verfahren zitiert wird.

Eine für den technischen Maßstab heute bedeutsame Synthese besteht im wesentlichen in der säurekatalysierten Kondensation von Monosacchariden vom Typ der Aldosen (HO-G) mit langkettigen Alkoholen (R-OH), die 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome enthalten. Unter Wasseraustritt entstehen Alkylglycoside der Formel I, wobei der Wert von n durch die Wahl der Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden kann. Erfindungsgemäß brauchbar sind Alkylglycoside der Formel I mit $n = 1$ bis 10; bevorzugt werden Verbindungen mit Werten für n zwischen 1 und 6, insbesondere 1 bis 2. In Produkten, bei denen n größer als 1 ist, stellt n naturgemäß einen statistischen Mittelwert dar.

Bei der Herstellung der Alkylglycoside kann man auch von Oligo- oder Polysacchariden ausgehen, die dann im Verlauf der säurekatalysierten Reaktion zunächst durch Hydrolyse und/oder Alkoholyse zu niederen Bruchstücken depolymerisiert werden ehe sich die Alkylglycoside der Formel I bilden. Auch Gemische verschiedener reduzierender Monosaccharide oder Polysaccharide, die verschiedene Monosaccharideinheiten enthalten, lassen sich als Ausgangsmaterialien verwenden, wobei, falls n größer als 1 ist, entsprechend gemischt zusammengesetzte Alkylpolyglycosidmoleküle entstehen können.

- 4 -

Als Ausgangsmaterialien eignen sich vorzugsweise folgende Monosaccharide: Glucose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Apiose, Lyxose, Gallose, Altrose, Idose, Ribose, Xylose und Talose sowie die aus diesen Monosacchariden zusammengesetzten Oligo- und Polysaccharide, beispielsweise Maltose, Lactose, Maltotriose, Hemicellulose, Stärke, Partialhydrolysate der Stärke und Zuckersirup. Im Rahmen der Erfindung werden allerdings Alkylglycoside bevorzugt, die aus gleichen Monosaccharideinheiten aufgebaut sind. Besonders bevorzugt werden dabei Alkylglycoside, bei denen der Rest (-G) von der Glucose abgeleitet ist. Für diese auch als Alkylpolyglucoside bezeichneten Verbindungen werden entsprechend als Ausgangsmaterialien Glucose, Maltose, Stärke und andere Oligomere der Glucose verwendet.

Der Alkylteil R leitet sich bei der oben beschriebenen Herstellung von langkettigen, gegebenenfalls ungesättigten, vorzugsweise primären Alkoholen ab, die verzweigt sein können, vorzugsweise aber nicht verzweigt sind. Beispiele sind die synthetischen Oxoalkohole mit 9 bis 15 C-Atomen und die aus natürlichen Fettsäuren gewonnenen Fettalkohole mit 8 - 22 C-Atomen. Bevorzugt werden die Fettalkohole mit 8 bis 18 C-Atomen sowie die Oxoalkohole mit 11 bis 15 C-Atomen, insbesondere aber die Fettalkohole mit 8 bis 10 C-Atomen oder mit 12 bis 14 C-Atomen.

Neben den eigentlichen Alkylglykosiden der Formel I enthalten technisch hergestellte Produkte im allgemeinen noch gewisse Anteile an freiem Alkohol R-OH und nicht acetalisierte Saccharide, gegebenenfalls in oligomerisierter Form. Diese technischen Verunreinigungen stören in den meisten Fällen beim beabsichtigten Verwendungszweck nicht. Wird bei der Herstellung der Alkylglykoside von Alkoholgemischen ausgegangen, beispielsweise von Alkoholen auf Basis natürlicher Fette, handelt es sich selbstverständlich auch bei den Alkylglykosiden um Gemische mit entsprechend weiter Bedeutung von R in der Formel I.

Neben den Alkylpolyglycosiden können die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Reinigungslösungen weitere Tenside enthalten, sofern dadurch die vorteilhaften Wirkungen des Verfahrens nicht beeinträchtigt werden. In der Regel machen die Alkylpolyglycoside aber wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Tenside aus. Vorzugsweise beträgt ihr Anteil wenigstens

- 5 -

60 Gew.-%. Das heißt, das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglycosid zur Summe aller anderen enthaltenen Tenside beträgt vorzugsweise wenigstens 1 : 1, insbesondere beträgt es wenigstens 2 : 1. Bei den Tensiden, die neben den Alkylpolyglycosiden in den Reinigungslösungen vorliegen können, handelt es sich insbesondere um anionische Tenside, von denen vor allem langkettige Alkylsulfate mit 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil, sowie Olefin-sulfonate und Alkansulfonate mit 15 bis 18 C-Atomen im Alkylteil zu erwähnen sind. Sie werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Fettalkoholsulfate mit im Mittel etwa 12 C-Atomen in der Alkylkette. Ethoxylate langkettiger Alkohole und deren Schwefelsäurehalbester, die in besonders starkem Maße spannungsrißauslösend wirken, werden in den erfindungsgemäß eingesetzten Reinigungslösungen vorzugsweise nicht verwendet. Der Gesamtgehalt an Tensiden beträgt in diesen Lösungen vorzugsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 6 und 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der unverdünnten Reinigungslösung.

Als weitere Komponente enthalten die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Reinigungslösungen kalklösende organische oder anorganische Säuren, gegebenenfalls in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere der Natriumsalze. Beispiele bevorzugter Säuren sind Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure und Phosphorsäure. Selbstverständlich können auch mehrere Säuren oder deren Salze gleichzeitig in den Mitteln enthalten sein. Organische Säuren und deren Salze werden bevorzugt. Der Gesamtgehalt an kalklösenden Säuren und deren Salzen beträgt in den Reinigungslösungen vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 10 Gew.-%, wobei für die Salze das Gewicht der entsprechenden Säure für die Gehaltsbestimmung zugrundegelegt wird. Der pH-Wert der erfindungsgemäß eingesetzten Reinigungslösungen liegt vorzugsweise im schwach sauren Bereich, wobei die Bereiche zwischen 3,5 und 5,5 und insbesondere zwischen 4 und 5 besonders bevorzugt werden.

Als organische Lösungsmittel können die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten wäßrigen Reinigungslösungen insbesondere einwertige Alkohole mit 2 bis 3 C-Atomen, also Ethanol, n-Propanol und Isopropanol enthalten, von denen wiederum Ethanol besonders bevorzugt wird. Der Gehalt an Alko-

- 6 -

holen liegt in den Lösungen, vorzugsweise nicht über 3 Gew.-% und vorzugsweise zwischen etwa 0,3 und 2 Gew.-%. Der Zusatz der Alkohole erhöht die Kältestabilität der Reinigungslösungen und verbessert an bestimmten Anschmutzungen das Reinigungsergebnis im erfindungsgemäßen Verfahren, ohne die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffoberflächen zu fördern. Dies gilt insbesondere dann, wenn das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglycosid zu Alkohol größer als 6 : 1 und insbesondere größer als 10 : 1 gewählt wird.

Zur Verbesserung der Haftung an vertikalen Flächen kann es zweckmäßig sein, die im erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren verwendeten Lösungen viskos einzustellen. Sofern Fettalkoholsulfat als anionisches Tensid in den Lösungen enthalten ist, kann dies ohne weiteres durch Zusatz von wasserlöslichen Salzen, insbesondere von Natriumchlorid, in Mengen von vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% erreicht werden. Es ist aber auch möglich, höhere Viskositäten durch Zusatz üblicher Verdickungsmittel einzustellen. So können beispielsweise mit Polysacchariden oder Polysaccheridderivaten in Mengen zwischen etwa 0,1 und 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die unverdünnte Reinigungslösungen, ausreichend hohe Viskositäten eingestellt werden. Vorzugsweise werden Reinigungslösungen mit Viskositäten von 50 bis 600 mPas, insbesondere 100 bis 200 mPas im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet.

Neben den genannten Bestandteilen können die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Lösungen weitere Wirk- und Zusatzstoffe, wie sie in Sanitärreinigern dieser Art üblich sind, in geringen Mengen enthalten. Auch bei der Mitverwendung derartiger Hilfs- und Zusatzstoffe ist selbstverständliche Voraussetzung, daß diese Stoffe die positiven Ergebnisse, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden, nicht beeinträchtigen. Beispiele für diese Hilfs- und Zusatzstoffe sind Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe bzw. Konservierungsstoffe und Parfüm.

Zur Reinigung, insbesondere von stark verschmutzten und stark verkalkten Armaturen oder Oberflächen, wird die Reinigungslösung mit einem Tuch oder einem Schwamm unverdünnt in einer Menge von vorzugsweise etwa 10 bis 30 g/m² aufgebracht und nach entsprechender Einwirkzeit durch Abwischen oder

- 7 -

vorzugsweise durch Abspülen mit Wasser wieder von dem Objekt entfernt. Die nach dem Auftrocknen der Lösungen verbleibenden Rückstände sind im allgemeinen transparent und praktisch nicht sichtbar, so daß auch auf ein Nachpolieren verzichtet werden kann. Zur Unterhaltsreinigung nur leicht verschmutzter Flächen und Armaturen können dieselben Reinigungslösungen zunächst stark mit Wasser im Verhältnis von etwa 1 : 100 bis 1 : 1000 verdünnt und dann in dieser Form angewendet werden. Bei Anwendung dieser stark verdünnten Lösung können selbst säureempfindliche Oberflächen problemlos gereinigt werden.

- 8 -

Beispiele

Mehrere Reinigungsflüssigkeiten, deren genaue Zusammensetzungen in Tabelle 1 (in Gewichtsprozent) angegeben ist, wurden mit folgenden Prüfverfahren auf ihre Brauchbarkeit im erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren an Badezimmerarmaturen und ähnlichen Oberflächen geprüft.

a) Schädigungen von Kunststoffen

Diese Prüfungen wurden an extrudiertem Plexiglas XT der Firma Röhm, das sich als besonders empfindlich gegen Spannungsrißkorrosionen herausgestellt hatte, in Anlehnung an die deutsche Norm DIN 53449 durchgeführt, wobei hier das besonders aussagekräftige Biegestreifen-Prüfverfahren (DIN Teil 3) angewendet wurde. Hierzu wurden der Norm entsprechend dimensionierte Plexiglasstreifen mit Diisopropylether gereinigt, in einer Spannvorrichtung vorschriftsmäßig befestigt und am Streifenende mit 0,8 kg belastet, um eine Vorspannung zu erzielen. Auf den gespannten Kunststoff wurde dann Filterpapierstreifen (15 x 200 mm) aufgelegt und mit 1 ml der Reinigungslösung getränkt, ohne die Schnittflächen der Kunststoffstreifen zu benetzen. Die Einwirkzeit betrug 15 Minuten wobei Verdunstungsverluste mit zusätzlicher Flüssigkeit ausgeglichen wurden. Nach dieser Zeit wurden die Filterpapierstreifen entfernt, anhaftende Produktreste aber nicht beseitigt. Die Beurteilung erfolgte nach insgesamt 24 Stunden mit folgender Benotung:

- 1 = unverändert
- 2 = Silberschimmer
- 3 = Rißbildung
- 4 = Bruch

In den Prüfungen wurden jeweils 5 Kunststoffstreifen in gleicher Weise geprüft. Tabelle 2 enthält die gemittelten Ergebnisse.

b) Prüfung der Reinigungsleistung

Diese Prüfungen wurden entsprechend der Qualitätsnorm für Badezimmerreiner des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel e. V., Frankfurt

am Main (veröffentlicht in Seifen-Öle-Fett-Wachse, 115, 21 - 24 (1989)) durchgeführt. Bei diesem Prüfverfahren werden weiße PVC-Streifen in einem Standardtestgerät zunächst mit einer Anschmutzung aus Vaseline, Olein, Aluminiumpalmitat, Flammruß und Lanolin in Testbenzin versehen, und nach dem Abtrocknen unter standardisierten Bedingungen mit einem Schwamm, der mit der zu prüfenden Lösung getränkt wurde, gewischt. Die Auswertung erfolgt auf fotoelektrischem Wege mit Hilfe eines Remissionsmeßgeräts, wobei die unbehandelte weiße Folie als Weißstandard (100 %) verwendet wird. Die bei den gereinigten PVC-Platten gefundenen Remissionswerte in Prozent werden dem Reinigungsvermögen der geprüften Lösungen gleichgesetzt. Sie sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

c) Prüfung des Lösevermögens für Calciumcarbonat

Diese Prüfungen wurden an Marmorplatten der Abmessungen 75 x 150 x 5 mm durchgeführt, die zunächst mit Ethanol entfettet, mit Wasser gespült und bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C getrocknet worden waren. Zur Prüfung des Lösevermögens wurden die Platten bei Raumtemperatur 10 Sekunden in die Reinigerlösung eingetaucht, danach entnommen, senkrecht in ein Stativ so eingestellt, daß anhaftendes Produkt ablaufen konnte und sich kein Sumpf am Fuß der Platte bildete. Die Einwirkzeit in dieser Stellung betrug weitere 10 Minuten. Danach wurden die Platten unter fließendem Wasser abgespült und mit einer Bürste von anhaftenden Rückständen befreit. Nach erneuter Trocknung bis zur Gewichtskonstanz wurde zurückgewogen und die Menge des abgelösten Calciumcarbonats aus der Gewichts-differenz ermittelt. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind Mittelwerte, die in 5 Versuchen mit verschiedenen Marmorplatten und jeweils frischer Reinigungslösung erhalten wurden.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Reinigungslösungen

B e i s p i e l e

Inhaltsstoffe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C8-C10-Alkylpolyglucosid (1,6 Glucose)	3,0	10,0	10,0	30,0	20,0	20,0	3,0	-	5,0	10,0	
Ethanol (96 %)	0,5	1,0	0,5	1,0	1,0	2,0	3,0	0,5	0,5	0,5	0,5
Na-C12-Alkylsulfat	3,0	5,0	-	-	5,0	20,0	3,0	10,0	10,0	-	-
(C12-C14-Fettaalkohol+ 2 EO)-Sulfat-Na	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,0	10,0
Zitronensäure .1H2O	6,6	13,0		13,0	10,0	6,6	6,6	13,0	6,6	6,6	6,6
Milchsäure	-	-	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-
NaOH (45 %ig)	5,7	11,5	6,0	11,5	8,6	5,7	5,7	11,5	5,7	5,7	5,7
NaCl	3,0	3,0	-	-	4,0	-	3,0	3,0	2,0	-	-

Tabelle 2 Prüfergebnisse

B e i s p i e l e

Inhaltsstoffe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Polysaccarid	-	-	0,2	0,3	-	-	-	-	-	0,3	0,2
Wasser, Parfüm, Farbstoff, Konservierungsmittel zu 100 Gew.-%											
Schädigung von Plexiglas	1	1	1	1	1	1	3-4	3	2-3	2	3-4
Reinigungsvermögen - konzentriert - verdünnt 0,5 %ig	62 54	75 54	73 55	66 58	77 56	93 57	55 49	72 52	75 61	67 53	63 53
Kalklösevermögen in mg CaCO ₃	131	240	92	245	187	142	125	247	140	135	128

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Badezimmerarmaturen und anderen festen Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß die zu reinigenden Armaturen oder Oberflächen mit einer unverdünnten wäßrigen Reinigungslösung behandelt werden, die eine kalklösende Säure oder deren Alkalisalz enthält und deren Tensidgehalt wenigstens zu 50 Gew.-% aus Alkylpolyglycosid besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die wäßrige Reinigungslösung keine anderen nichtionischen Tenside enthält als Alkylpolyglycoside.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das Alkylpolyglycosid ausgewählt ist aus der Gruppe der Alkylpolyglucoside, die im Mittel 1 bis 2 Glucoseeinheiten und Alkylgruppen mit im Mittel 8 bis 10 C-Atomen im Molekül aufweisen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die wäßrige Reinigungslösung neben Alkylpolyglycosid eines oder mehrere anionische Tenside aus der Gruppe Alkylsulfat, Olefinsulfonat und Alkansulfonat, vorzugsweise allein Alkylsulfat enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem in der wäßrigen Reinigungslösung das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglycosid zu den übrigen Tensiden wenigstens 2 : 1 beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die wäßrige Reinigungslösung 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 20 Gew.-% an Tensid enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem die wäßrige Reinigungslösung neben Tensid bis zu 3 Gew.-% eines einwertigen Alkohols mit 2 oder 3 C-Atomen enthält, wobei das Gewichtsverhältnis von Alkylpolyglycosid zu Alkohol vorzugsweise größer als 6 : 1 und insbesondere größer als 10 : 1 sein soll.

- 13 -

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die wäßrige Reinigungslösung eine kalklösende Säure aus der Gruppe Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Zitronensäure und deren Mischungen oder ein Alkalisalz einer Säure aus dieser Gruppe enthält, wobei der Gehalt an diesen Verbindungen vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 6 bis 10 Gew.-%, berechnet als Säure, beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die wäßrige Reinigungslösung einen pH-Wert zwischen 3,5 und 5,5, vorzugsweise zwischen 4 und 5 aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E- 94/03641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D1/66 C11D3/20

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	EP,A,0 570 619 (HENKEL KGAA) 24 November 1993 see page 3, line 50 - line 52; examples 1-4, 11-15 & DE,A,42 16 380 cited in the application ---	1-9
X	WO,A,86 06404 (A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY) 6 November 1986 see page 1, line 15 - line 20 see page 4, line 14 - line 27 see page 5, line 1 - page 7, line 15 see page 9, line 1 - line 14 see example 15 --- -/--	1-4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 January 1995

Date of mailing of the international search report

24. 01. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/E- 94/03641

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,94 07982 (HENKEL KGAA) 14 April 1994 see page 3, line 21 - page 4, line 7 see page 4, line 22 - line 23 see page 4, line 24 - line 33 see page 6; table 1 -----	1-3,8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/03641

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0570619	24-11-93	DE-A-	4216380	25-11-93
		AT-T-	114706	15-12-94
		WO-A-	9323511	25-11-93
		US-A-	5356479	18-10-94

DE-A-4216380	25-11-93	AT-T-	114706	15-12-94
		WO-A-	9323511	25-11-93
		EP-A-	0570619	24-11-93
		US-A-	5356479	18-10-94

WO-A-8606404	06-11-86	US-A-	4683074	28-07-87
		EP-A-	0221142	13-05-87
		EP-A-	0220278	06-05-87
		WO-A-	8606417	06-11-86
		US-A-	4705665	10-11-87

WO-A-9407982	14-04-94	DE-A-	4233698	14-04-94

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D1/66 C11D3/20

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP,A,0 570 619 (HENKEL KGAA) 24. November 1993 siehe Seite 3, Zeile 50 - Zeile 52; Beispiele 1-4, 11-15 & DE,A,42 16 380 in der Anmeldung erwähnt ---	1-9
X	WO,A,86 06404 (A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY) 6. November 1986 siehe Seite 1, Zeile 15 - Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 14 - Zeile 27 siehe Seite 5, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 15 siehe Seite 9, Zeile 1 - Zeile 14 siehe Beispiel 15 --- -/-	1-4, 6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

* 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

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

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

* 'Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Januar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24. 01. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO,A,94 07982 (HENKEL KGAA) 14. April 1994 siehe Seite 3, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 7 siehe Seite 4, Zeile 22 - Zeile 23 siehe Seite 4, Zeile 24 - Zeile 33 siehe Seite 6; Tabelle 1 -----	1-3,8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/Er 94/03641

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0570619	24-11-93	DE-A- 4216380	25-11-93
		AT-T- 114706	15-12-94
		WO-A- 9323511	25-11-93
		US-A- 5356479	18-10-94
DE-A-4216380	25-11-93	AT-T- 114706	15-12-94
		WO-A- 9323511	25-11-93
		EP-A- 0570619	24-11-93
		US-A- 5356479	18-10-94
WO-A-8606404	06-11-86	US-A- 4683074	28-07-87
		EP-A- 0221142	13-05-87
		EP-A- 0220278	06-05-87
		WO-A- 8606417	06-11-86
		US-A- 4705665	10-11-87
WO-A-9407982	14-04-94	DE-A- 4233698	14-04-94