

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Februar 2005 (24.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/017083 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 3/02, 3/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/008863

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. August 2004 (06.08.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 37 805.7 14. August 2003 (14.08.2003) DE
103 48 153.2 13. Oktober 2003 (13.10.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ZIPFEL, Johannes**
[DE/DE]; Käthe-Kollwitz-Weg 1, 40724 Hilden (DE).
BUHL, Andreas [DE/DE]; Piusweg 7, 40764 Langenfeld
(DE). **GIESEN, Brigitte** [DE/DE]; Torfbruchstrasse 83a,
40625 Düsseldorf (DE). **DREJA, Michael** [DE/DE];
Weyertal 106, 50931 Köln (DE). **KROPF, Christian**
[DE/DE]; Benrather Strasse 50, 40721 Hilden (DE). **VON
RYBINSKI, Wolfgang** [DE/DE]; Leinenweberweg 12,
40593 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CLEANING PRODUCT FOR GENTLY TREATING ACID-SENSITIVE CARBONATE CONTAINING SURFACES

(54) Bezeichnung: REINIGER ZUR SCHONENDEN BEHANDLUNG SÄUREEMPFINDLICHER CARBONAT-HALTIGER
OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning product for gently treating acid-sensitive carbonate-containing surfaces and to the use thereof. The cleaning product having a pH value between 2 and 6 comprises bivalent cations that, with carbonate, form poorly soluble carbonate salts. These poorly soluble carbonate salts have a solubility product less than that of calcium carbonate. Zn(II) is preferably used.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reiniger zur schonenden Behandlung säureempfindlicher Carbonat-haltiger Oberflächen sowie dessen Verwendung. Das Reinigungsmittel mit einem pH-Wert zwischen 2 und 6 umfasst zweiwertige Kationen, die mit Carbonat schwerlösliche Salze ausbilden, wobei es sich bei den schwerlöslichen Carbonatsalzen um solche handelt, deren Löslichkeitsprodukt kleiner als das von Calciumcarbonat ist. Vorzugsweise wird Zn (II) eingesetzt.



WO 2005/017083 A1

Reiniger zur schonenden Behandlung säureempfindlicher Carbonat-haltiger Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Reiniger zur schonenden Behandlung Carbonat-haltiger säureempfindlicher Oberflächen.

Die üblicherweise verwendeten Mittel zur Reinigung von Oberflächen sind in der Regel nicht geeignet, Carbonat-haltige säureempfindliche Oberflächen wie Marmor zu reinigen, ohne diese zu beschädigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Mittel zur Durchführung einer effektiven Reinigung in der Regel einen sauren pH-Wert besitzen, dieser aber naturgemäß zu einer Schädigung der säureempfindlichen Oberfläche führt. Marmor beispielsweise besteht aus Calciumcarbonat in Form von Calcit bzw. aus einer Mischung aus Calcium- und Magnesiumcarbonat. Aufgrund der relativ hohen Löslichkeit dieser Carbonate werden diese bereits unter Einsatz schwacher Säuren in die lösliche Form überführt.

Um dieses Problem zu lösen, wurden Mittel zur Reinigung säureempfindlicher Oberflächen und insbesondere zur Reinigung von Marmor entwickelt, die einen neutralen oder leicht basischen pH-Wert besitzen. So beschreiben EP0748864 und EP0780465 Reinigungsmittel mit einem pH-Wert zwischen 6 und 9. Es wird explizit darauf hingewiesen, dass ein pH-Wert kleiner 6 nicht geeignet ist, da es hierbei zu einer Schädigung des Marmors kommen würde. Diese neutralen oder leicht basischen Reinigungsmittel bewirken zwar keine Schädigung des Marmors, dafür ist aber der erzielte Reinigungseffekt in der Regel auch nicht zufriedenstellend, insbesondere mit Hinblick auf die Entfernung hartnäckiger Schmutz- und Kalkflecken.

Es werden ferner im Stand der Technik mehrstufige aufwendige Verfahren beschrieben, mit denen die Marmoroberfläche dauerhaft gegenüber Säuren inert gemacht werden soll.

So beschreibt US 4,738,876 ein Verfahren, bei dem die Steinoberfläche zunächst mit einer Lösung mit einem pH-Wert zwischen 0,1 und 2 behandelt wird, wobei die Lösung außer der Säure und Wasser ein Detergens, ein organisches Lösungsmittel und Zinnchlorid enthält. Nach dem Trocknen der Oberfläche wird dann ein Kristallisierungsmittel auf die Oberfläche aufgetragen. In einer besonderen Ausführungsform kann es sich hierbei um Zinkhexafluorsilikat handeln.

US 5,780,111 beschreibt ein Verfahren zum Inertmachen der Oberfläche, bei dem die Steinoberfläche zunächst mit einer Lösung behandelt wird, die Zinksulfat, ein Scheuermittel, einen Verdicker und ein Benetzungsmittel umfasst. Nach Entfernen dieser Mischung unter Einsatz von Poliermittel und Wasser wird die Oberfläche mit einer Lösung behandelt, die Erdalkali- und Zinkfluorsilikate, eine aliphatische Monocarbonsäure sowie ein Benetzungsmittel umfasst. An diesen Schritt schließen sich noch einige weitere Behandlungsschritte an.

DE257446 beschreibt ein Verfahren zum Reinigen vom Marmor, bei dem der Marmor mit einem Gemisch aus Wasserglas, Kaolin und Zinkoxid überzogen wird. Der auf diese Weise hergestellte Überzug blättert nach dem Trocknen von selbst wieder ab.

Ferner sind auch Geschirrspülmittel beschrieben, die mehrwertige Kationen, und insbesondere Zinksalze, enthalten. Es wird hierbei der Zweck verfolgt, durch Zugabe der mehrwertigen Kationen die Korrosion von Glasspülgut zu verhindern.

So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP0383482 maschinelle Geschirrspülmittel, die unlösliche Zinksalze enthalten, die sich durch einen verbesserten Glaskorrosionsschutz auszeichnen. Ebenso beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 03/016444 ein maschinelles Geschirrspülmittel mit verbessertem Glaskorrosionsschutz, das Zinksalze umfasst.

Das US-Patent US 4,443,270 und die europäische Patentanmeldung EP0070587 beschreiben ein maschinelles Geschirrspülmittel, das Zink-, Zinn-, Bismuth-,

Titan- oder Magnesiumsalze enthalten kann. Die internationale Patentanmeldung WO 03/104367 beschreibt ein maschinelles Geschirrspülmittel, das Zink-, Aluminium-, Silicium-, Zinn-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Titan-, Zirkonium-, Mangan- und/oder Lanthansalze enthalten kann.

Die internationalen Patentanmeldungen WO 04/061068, WO 04/061069 und WO 04/061070 beschreiben maschinelle Geschirrspülmittel, die Zink-, Aluminium-, Gallium-, Zinn-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Titan- und/oder Lanthansalze enthalten können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das eine effektive Reinigung säureempfindlicher Carbonathaltiger Oberflächen auf einfache und schonende Weise ermöglicht.

Es wurden nun Überlegungen angestellt, dass man Reinigungsmittel mit einem sauren pH-Wert verwenden könnte, sofern man die Oberfläche, vorzugsweise beim Einsatz des sauren Reinigungsmittels, gegen den Angriff von Säure inert macht.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine saure Lösung zur Reinigung von säureempfindlichen Carbonathaltigen Oberflächen verwendet werden kann, ohne diese sichtbar zu schädigen, sofern man zweiwertige Metallionen zu der Lösung hinzugibt, wobei es sich hierbei vorzugsweise um solche handelt, die das leicht lösliche Calcium in der Marmoroberfläche unter Ausbildung schwerlöslicher Carbonatsalze ersetzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Reinigungsmittel, das einen pH-Wert zwischen 2 und 6, insbesondere zwischen 3 und 5, besitzt und zweiwertige Metallionen enthält, wobei es sich bei den zweiwertigen Metallionen um solche handelt, die mit Carbonat schwerlösliche Salze ausbilden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere die Verwendung eines solchen Reinigungsmittels zur Reinigung von Oberflächen, insbesondere von

harten Oberflächen und/oder Steinoberflächen und/oder von säureempfindlichen Oberflächen, vorzugsweise von säureempfindlichen Carbonat-haltigen Oberflächen, vor allem von Marmoroberflächen.

Nach Behandlung einer Marmoroberfläche mit dem erfindungsgemäßen Reiniger fühlt sich diese vorzugsweise glatt an und es ist kein merklicher Glanzverlust festzustellen, gleichzeitig werden Kalkflecken jedoch viel effektiver entfernt als mit einem handelsüblichen neutralen Reiniger.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen, insbesondere von harten Oberflächen und/oder Steinoberflächen und/oder von säureempfindlichen Oberflächen, vorzugsweise von säureempfindlichen Carbonat-haltigen Oberflächen, vor allem von Marmoroberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit einem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel behandelt wird.

Bei dem Reinigungsmittel kann es sich insbesondere um einen Haushaltsreiniger, einen Reiniger für industrielle Anlagen oder einen institutionellen Reiniger handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Reiniger um einen solchen zum Säubern harter Oberflächen, wie zum Beispiel von Böden, Kacheln, Fliesen, Waschbecken, Badewannen sowie anderen harten Oberflächen im Haushalt, in industriellen Anlagen, in öffentlichen sanitären Anlagen, öffentlichen Gebäuden, Krankenhäusern, Hotels, Schulen, Schwimmbädern, Badeanstalten, Saunen, Sportanlagen oder in Arzt- oder Massagepraxen.

Bei dem Reinigungsmittel kann es sich insbesondere auch um ein Sterilisations- oder Desinfektionsmittel handeln, das weitere Komponenten enthalten kann, wie sie dem Fachmann für ein solches Mittel bekannt sind.

Besonders überraschend war, dass selbst bei einem pH-Wert unter 6,0, und insbesondere unter 5,0, eine Reinigung der Carbonat-haltigen säureempfindlichen Oberfläche möglich ist, ohne diese sichtbar zu beschädigen.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels liegt deshalb vorzugsweise in einem Bereich zwischen 2 und 6, besonders bevorzugt jedoch zwischen 3,5 und 5,5, vor allem zwischen 3,8 und 4,5. Zur Einstellung des gewünschten pH-Wertes kann jede dem Fachmann bekannte Säure und Base verwendet werden. Das jeweils geeignete pH-Stellmittel ist dem Fachmann bekannt. Als Basen sind Alkalihydroxide bevorzugt.

Die Konzentration an mehrwertigen Metallionen, die mit Carbonat schwerlösliche Salze ausbilden können, liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vor allem zwischen 0,5 und 5 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht des Reinigers.

Unter diesen mehrwertigen Metallionen sind insbesondere solche bevorzugt, deren Carbonate ein kleineres Löslichkeitsprodukt als Calciumcarbonat besitzen, vorzugsweise solche, deren Carbonate bei 25°C ein Löslichkeitsprodukt kleiner 10^{-9} , besonders bevorzugt kleiner 10^{-10} , vor allem kleiner $10^{-11} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$, besitzen und/oder es handelt sich bei dem Metallion vorzugsweise um eines ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn(II), Ba(II), Sn(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II), Pt(II). In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Metallion um Zn(II).

Das Metallion wird hierbei vorzugsweise als Salz mit einem Anion eingesetzt, dessen korrespondierende Säure einen pK_a zwischen 0 und 7, besonders bevorzugt zwischen 3 und 6 hat und/oder deren pK_a -Wert um weniger als um eine Einheit vom pH-Wert des eingesetzten Reinigungsmittels abweicht und/oder es handelt sich um ein Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, insbesondere Fluorid, Chlorid oder Iodid, Perchlorat, Sulfat, Amidosulfonat, Diphosphonat, Sulfit, Nitrat und Acetat und/oder es handelt sich um das Anion einer organischen Carbonsäure.

Bei der organischen Carbonsäure handelt es sich hierbei vorzugsweise um eine monomere und/oder polymere organischen Säure, wobei die Salze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus der Gruppe der unverzweigten

gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt werden, und es weiterhin bevorzugt ist, dass es sich um keine Salze unverzweigter oder verzweigter, ungesättigter oder gesättigter, ein- oder mehrfach hydroxylierter Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren handelt.

Obwohl erfindungsgemäß alle Metallsalze der zuvor genannten Metallionen mit monomeren und/oder polymeren organischen Säuren in den beanspruchten Mitteln enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Metallsalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure (Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-

Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linsäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2- Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylelessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyaminosäuren, insbesondere Polyasparaginsäure und Polyglutaminsäure sowie Copolymere aus Asparaginsäure und Glutaminsäure. Die polymeren Carbonsäuren haben hierbei vorzugsweise ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 50000 Da (g mol^{-1}), besonders bevorzugt zwischen 2000 und 6000 Da (g mol^{-1}).

Das Spektrum der erfindungsgemäß einsetzbaren Salze, deren Kationen mit Carbonat schwerlösliche Salze ausbilden können, reicht von Salzen die in Wasser schwer löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/l aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/l, vorzugsweise oberhalb 500 mg/l, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/l aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der gut löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wenigstens ein Zinksalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zinkacetat, Zinksulfat, Zinkformiat und Zinklactat.

Das Reinigungsmittel enthält des weiteren vorzugsweise mindestens eine Säure, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogensäuren, insbesondere Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Salpetersäure, Essigsäure, phosphorige Säure, Amidosulfonsäure oder eine der zuvor genannten organischen Säuren. Weiterhin können Sulfonsäurederivate als Säuren eingesetzt werden, wobei sowohl Alkyl- als auch Arylsulfonsäuren geeignet sind. Bevorzugt sind Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure und Cumolsulfonsäure.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Reinigungsmittel Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Polyacrylsäure, Polyasparaginsäure oder Polyglutaminsäure oder Mischungen davon.

Die genannten Säuren sind hierbei, bezogen auf die einzelnen Säuren, vorzugsweise in einer Menge von zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, insbesondere von zwischen 2 und 6 Gew.-%, in dem Reinigungsmittel enthalten. Anstelle der freien Säuren können auch die Salze der Säuren, insbesondere ihre Alkalisalze, verwendet werden.

In einer speziellen Ausführungsform ist es schließlich bevorzugt, ein Mittel enthaltend Metallsalze von Metallionen, die mit Carbonat schwerlösliche Salze bilden, insbesondere die zuvor genannten, die Carbonat-Salze ausbilden, die schwerer löslich als Calciumcarbonat sind, zu einem handelsüblichen Reinigungsmittel, insbesondere Sanitär-Reinigungsmittel, hinzuzudosieren.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform erfolgt vor der Behandlung mit einem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel Vorbehandlung mit einer neutralen oder leicht basischen Lösung, die Salze von Metallionen, die mit Carbonat schwerlösliche Salze bilden, insbesondere die zuvor genannten, enthält. Diese Vorbehandlung kann insbesondere bei neuen, noch unbehandelten Armaturen erfolgen. Die Vorbehandlung kann aber auch jedem Reinigungsschritt, bei dem ein erfindungsgemäßer Reiniger verwendet wird, vorhergehen.

Das Reinigungsmittel ist vorzugsweise ein flüssiges wässriges Mittel, es kann sich jedoch beispielsweise auch um ein Gel, eine Paste oder um ein Pulver handeln. Sofern es sich um ein flüssiges Mittel handelt, besitzt dieses vorzugsweise eine Viskosität von bis zu 1000 mPas, insbesondere von bis zu 100 mPas. Gelförmige oder pastöse Reinigungsmittel können demgegenüber Viskositäten von bis zu 150000 mPas haben. Die Viskositätsmessungen erfolgen bei 20°C im Brookfield-Viskosimeter LVDV II mit einer Rotorfrequenz von 20 U/min (Spindel Nr. 31, Konz. 100%).

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält vorzugsweise weitere Bestandteile, wie sie für Reinigungsmittel und insbesondere für Sanitär-Reinigungsmittel üblich sind. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann beispielsweise Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Tensiden, Gerüststoffen, Wasserstoffperoxid, Enzymen (insbesondere solche, die zum Abbau von Biofilmen geeignet sind), Farbstoffen, Duftstoffen, Säuren, alkalischen Substanzen, Hydrotropen, pH-Stellmittel, Lösungsmitteln, Verdickungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, UV-Stabilisatoren, Reinigungsverstärkern, Perlglanzmitteln, (beispielsweise Glykoldistearat), Trübungsmitteln, Antistatika, Polymeren und Hautschutzmitteln (wie beispielsweise in EP 522 506 beschrieben) enthalten. Soll das Reinigungsmittel versprüht werden, kann gegebenenfalls auch ein Treibmittel enthalten sein. Diese Inhaltstoffe werden im folgenden beispielhaft beschrieben.

Tenside

Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hy-

drolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der $C_{12-C_{18}}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der $C_{10-C_{20}}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die $C_{12-C_{16}}$ -Alkylsulfate und $C_{12-C_{15}}$ -Alkylsulfate sowie $C_{14-C_{15}}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen

Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobbernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobbernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobbernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

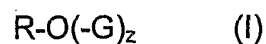
Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. Als nichtionische Tenside können beispielsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-

Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt werden, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside haben die allgemeine Formel R-O(-G)_z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen steht, G für einen glykosidisch gebundenen Rest eines Monosaccharids steht und z ein Wert zwischen 1 und 10 bedeutet.

Eine für den technischen Maßstab bedeutsame Synthese zur Herstellung der APG 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 z 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 Alkylglycosidmoleküle entstehen können.

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 Alkylglucoside 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 auch verzweigt sein können. 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.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

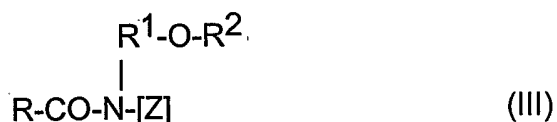
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (II),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (III),

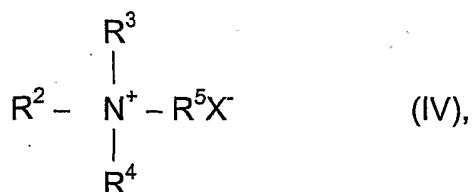


in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden können, enthalten eine basische und eine saure Gruppe, die ein inneres Salz ausbilden. Bei der kationischen Gruppe handelt es sich hierbei insbesondere um eine quaternäre Ammoniumgruppe, es kann sich aber beispielsweise auch um eine Phosphonium-, Imidazolium- oder Sulfonium-Gruppe handeln. Bei der anionischen Gruppe handelt es sich insbesondere um eine Carboxylat- oder Sulfonat-Gruppe, es kann sich aber beispielsweise auch um eine Phosphonat- oder Sulfat-Gruppe handeln.

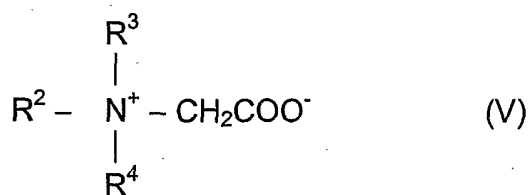
Bei erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbaren amphoteren Tensiden handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R^2 vorzugsweise eine aliphatische oder aromatische hydrophobe, gegebenenfalls substituierte Gruppe ist, R^3 und R^4 unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff oder eine kurze, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe sind, und wobei R^3 und R^4 auch miteinander verknüpft sein können, und wobei R^5 vorzugsweise eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Polyalkoxy-Gruppe ist, und wobei X^- vorzugsweise für eine Carboxylat- oder Sulfonat-Gruppe steht.

Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Betain-Verbindungen der Formel (V) eingesetzt,



in der R^2 einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^3 und R^4 gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten. Bevorzugt sind C_{10} - C_{18} -Alkyldimethylcarboxymethylbetain und C_{11} - C_{17} -Alkylamidopropyldimethylcarboxymethylbetain.

Ebenso bevorzugt sind Sulfobetaine. In diesem Fall ist statt der Carboxy- eine Sulfonatgruppe die anionische Gruppe. Besonders geeignet sind Bis(hydroxyethyl)sulfobetain und Cocoamidopropylsulfobetain. Es können jedoch allgemein Betaine und/oder Sulfobetaine eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in US 2,082,275, US 2,702,279 oder US 2,255,082 beschrieben sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass der Reiniger Tenside in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigers, enthält.

Nicht-wässrige Bestandteile

Ferner kann das Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegebenenfalls geringe Mengen an nichtwässrigen Mitteln auf Basis flüssiger Bestandteile, insbesondere Lösungsmittel, enthalten. Die Lösungsmittel können in einer Menge zwischen 0 und 10 Gew.-%, vor allem zwischen 0 und 5 Gew.-%, im Reinigungsmittel enthalten sein.

Hierbei wird ein organisches Lösungsmittel im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyte sowie Parfüme und Farbstoffe und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Zuviel Lösungsmittel kann jedoch einen zu starken Viskositätsabfall bewirken. Schließlich sinkt mit zunehmender Lösungsmittelmenge der Kälte-trübungs- und Klarpunkt des erfindungsgemäßen Mittels.

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₂₋₁₅-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und

gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen C–O–C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind jedoch die – gegebenenfalls einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten – C₂₋₆-Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül.

Erfindungsgemäß geeignet sind in diesem Sinne z.B. Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, t-Butanol, i-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykoethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykol-ethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglycol, Diethylenglycol, Dimethoxydiglycol, Dipropylenglycol, Propylenglycolbutylether, Propylenglycolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether sowie PEG und Mischungen davon handeln.

Als Lösungsvermittler können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, z.B. Xylol- oder Cumolsulfonat eingesetzt werden. Weitere einsetzbare Hydrotrope sind z.B. Octylsulfat oder Butylglucosid. Das erfindungsgemäße Mittel kann diese Hydrotrope in Mengen von, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, bis zu 4 Gew.-% enthalten.

Verdicker

Das erfindungsgemäße Mittel kann weiterhin zur Viskositätsregulierung gegebenenfalls einen oder mehrere Verdicker, vorzugsweise in Mengen von bis zu insgesamt 2 Gew.-%, enthalten. Als Verdickungsmittel geeignet sind dabei insbesondere natürliche und synthetische Polymere sowie anorganische Verdickungsmittel. Zu den einsetzbaren Polymeren zählen beispielsweise

Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide und andere organische natürliche Verdickungsmittel, darunter die Polysaccharidgummen wie Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen, weiterhin auch Pektine, Polyosen, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein. Weiterhin können organische abgewandelte Naturstoffe wie Carboxymethylcellulose und -celluloseether, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxypropylmethylcellulose und dgl. oder Celluloseacetat sowie Kernmehlether eingesetzt werden. Als organische völsynthetische Verdickungsmittel können homo- und copolymere Polycarboxylate, Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen sowie Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine oder auch Polyamide dienen. Zu den einsetzbaren anorganischen Verdickungsmitteln zählen Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäure sowie verschiedene nanopartikuläre anorganische Verbindungen wie nanopartikuläre Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallhydroxide, Metallcarbonate und Metallphosphate sowie Silicate mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 200 nm, bezogen auf den Teilchendurchmesser in der Längsrichtung, d.h. in der Richtung der größten Ausdehnung der Teilchen. Diese nanopartikulären Stoffe können optional in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung mit einem oder mehreren Oberflächenmodifikationsmitteln behandelt sein. Die Oberflächen-modifikation erfolgt in dem Fachmann bekannter Weise mit ein- und mehrbasischen C₂₋₈-Carbonsäuren oder C₂₋₈-Hydroxycarbonsäuren, funktionellen Silanen des Typs (OR)_{4-n}SiR_n (R = org. Reste mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy, Carboxy, Ester, Amin, Epoxy, etc.), quartären Ammoniumverbindungen oder Aminosäuren sowie weiteren hierzu einsetzbaren Stoffen.

Hydrotrope

In besonderen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel auch Hydrotrope enthalten. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika

bezeichnet. Typische Hydrotrope, z.B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z.B. Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

Gerüststoffe

In besonderen Ausführungsformen können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel auch Gerüstsubstanzen enthalten. Als organische Gerüstsubstanzen können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Gerüstsubstanzen (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

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

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Gerüstsubstanzwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Gerüstsubstanzen sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Diese Copolymere bewirken, daß die mit solchen Mitteln behandelten Oberflächen weniger leicht wieder anschmutzen.

Als zusätzlicher positiver Effekt tritt eine Verkürzung der Trocknungszeit der mit dem Reinigungsmittel behandelten Oberflächen auf.

Abrasivstoffe

In einer Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Mittel auch Abrasivstoffe enthalten. Als Abrasivkomponente können hierbei beispielsweise Siliciumdioxid, kristalline oder amorphe Alkalisilikate und Schichtsilikate sowie feinkristalline Natriumaluminiumsilikate verwendet werden. Neben diesen anorganischen Stoffen können auch aus der belebten Natur gewonnene Abrasiva, beispielsweise zerkleinerte Nußschalen oder Hölzer, sowie abriebfeste Kunststoffe, beispielsweise Polyethylenperlen, oder auch Keramik- oder Glaskügelchen Verwendung finden. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann Abrasivstoffe in Mengen von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, enthalten.

Farbstoffe

Um den ästhetischen Eindruck der Reinigungsmittel zu verbessern, können diese Farbstoffe in geringen Konzentrationen enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Oberflächen, um diese nicht anzufärben.

Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muss beachtet werden, dass die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunststoffen aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittelkonzentrationen im Bereich von einigen 10^{-2} bis 10^{-3} Gew.-% gewählt.

Duftstoffe

Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Konservierungsmittel

Die hygienische Wirkung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels kann gegebenenfalls durch Zusatz keimhemmender Mittel verstärkt werden. Geeignete keimhemmende Mittel sind hierbei insbesondere Isothiazolingemische, Natriumbenzoat und/oder Salicylsäure. Weitere Beispiele sind Stoffe mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Euge-nol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches keimhemmendes Mittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vor-hand-en ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum be-währt. Die Menge dieser keimhemmenden Mittel hängt stark von der Wirksamkeit der jeweiligen Verbindung ab und kann bis zu 5 Gew.-% betragen.

Als Konservierungsmittel geeignet sind weiterhin z.B. Benzoessäure bzw. Benzoat, Salicylsäure bzw. Salicylat, Sorbinsäure bzw. Sorbat, Ameisensäure bzw. Formiat, Propionsäure bzw. Propionat, Formaldehyd, Glutaraldehyd, o-Phenylphenol, pHB-Ester (z.B. Butyl-4-hydroxy-benzoate, Methyl-4-hydroxy-benzoate, Ethyl-4-hydroxy-benzoate, Propyl-4-hydroxy-benzoate), 10-Undecylensäure, Hexetidin, Bronidox, Bronopol, Trichlorcarbanilid, p-Chlor-m-kresol, Triclosan, Imidazolidinylharnstoff, 2-Phenoxyethanol, Dimethyldimethylolhydantoin,

Benzylalkohol, Dibromcyanobutan, Isothiazolinon-Gemische, 2-Chloracetamid, Chlorhexidingluconat, Diazolidinylharnstoff, Benzalkoniumchlorid, 1,2-Benzisothiazolon, Benzylalkoholmonochemiformal, 2-(2-Hydroxypropyl)aminomethanol, Methylenbisthiocyanat, (Thiocyanomethylthio)benzothiazol, Dithio-2,2'-bis(benzmethylamid), Silberchlorid auf TiO₂-Träger, Didecyldimethylenammoniumchlorid, N,N-bis-3-aminopropyl-C12-amin, Na-hydroxymethylglycinat, Dehydracetsäure, Ethylenglycoldiformal, 2,4-Dichlorbenzylalkohol, 2-Phenoxypropanol, 3-(4-Chlorphenoxy)-1,2-propandiol, 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, Hexadecylpyridiniumchlorid und/oder 3-Jodpropinyl-butyl-carbammat.

Vorzugsweise sind die keimhemmenden Substanzen in Mengen bis zu 10, vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-% enthalten. Es kann jedoch auf den Zusatz keimhemmender Mittel auch gänzlich verzichtet werden.

Treibmittel

Das Reinigungsmittel kann ferner 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.-%, vor allem in einer Menge von 3 bis 6 Gew.-%, enthalten.

Treibmittel sind erfindungsgemäß üblicherweise Treibgase, insbesondere verflüssigte oder komprimierte Gase. Die Wahl richtet sich nach dem zu versprühenden Produkt und dem Einsatzgebiet. Bei der Verwendung von komprimierten Gasen wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Distickstoffoxid, die im allgemeinen in dem flüssigen Reinigungsmittel unlöslich sind, sinkt der Betriebsdruck mit jeder Ventilbetätigung. Im Reinigungsmittel lösliche oder selbst als Lösungsmittel wirkende verflüssigte Gase (Flüssiggase) als Treibmittel bieten den Vorteil gleichbleibenden Betriebsdrucks und gleichmäßiger Verteilung, denn an der Luft verdampft das Treibmittel und nimmt dabei ein mehrhundertfaches Volumen ein.

Geeignet sind demgemäß folgende gemäß INCI bezeichnete Treibmittel: Butane, Carbon Dioxide, Dimethyl Carbonate, Dimethyl Ether, Ethane, Hydrochlorofluorocarbon 22, Hydrochlorofluorocarbon 142b, Hydrofluorocarbon 152a, Hydrofluorocarbon 134a, Hydrofluorocarbon 227ea, Isobutane, Isopentane, Nitrogen, Nitrous Oxide, Pentane, Propane. Auf Chlorfluorkohlenstoffe (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, FCKW) als Treibmittel wird jedoch wegen ihrer schädlichen Wirkung auf den – vor harter UV-Strahlung schützenden – Ozon-Schild der Atmosphäre, die sogenannte Ozon-Schicht, vorzugsweise weitgehend und insbesondere vollständig verzichtet.

Bevorzugte Treibmittel sind Flüssiggase. Flüssiggase sind Gase, die bei meist schon geringen Drücken und 20°C vom gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeführt werden können. Insbesondere werden unter Flüssiggasen jedoch die – in Ölraffinerien als Nebenprodukte bei Destillation und Cracken von Erdöl sowie in der Erdgas-Aufbereitung bei der Benzinabscheidung anfallenden – Kohlenwasserstoffe Propan, Propen, Butan, Buten, Iso-butan (2-Methylpropan), Isobuten (2-Methylpropen, Isobutylen) und deren Gemische verstanden.

Besonders bevorzugt enthält das Reinigungsmittel als Treibmittel Propan, Butan und/oder Isobutan, insbesondere Propan und Butan, vor allem Propan, Butan und Isobutan.

Erzeugnis mit Sprühspender

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Erzeugnis, enthaltend ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel und einen Sprühspender. Bevorzugt ist der Sprühspender 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. Triggersprühsponder und Pumpzerstäuber besitzen gegenüber Druckgasbehältern den Vorteil, daß kein Treibmittel eingesetzt werden muss.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Mittel jedoch nicht als Aerosol zerstäubt, sondern durch geeignete, partikelgängige Aufsätze, Düsen etc. (sog. "nozzle-Ventile") auf dem Sprühspender als Reinigungsschaum dosiert.

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, bei dem das erfindungsgemäße Reinigungsmittel, gegebenenfalls unter Benutzung eines erfindungsgemäßen Erzeugnisses, auf die zu behandelnde Oberfläche aufgebracht und, gegebenenfalls nach einer Einwirkzeit von 1 bis 10 Minuten, danach mit klarem Wasser abgespült wird. Das Reinigungsmittel kann auch vor dem Abspülen mit einem Tuch, einem Schwamm, einer Bürste oder einem sonstigen zur Reinigung geeigneten Utensil auf der zu behandelnden Oberfläche verwischt oder verrieben werden, was z.B. bei Anwesenheit von Abrasivstoffen im Reinigungsmittel die Reinigungsleistung verbessert. Schließlich wird die Oberfläche mit einem trockenen Tuch abgetrocknet. Bei sehr starker Verschmutzung bzw. hartnäckigen Kalkflecken kann der Reinigungsvorgang anschließend wiederholt werden.

In einer erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es bei dem erfindungsgemäßen Reiniger um einen Reiniger, insbesondere einen Schaumreiniger, mit einem pH-Wert von zwischen 3,7 und 4,6, der Zinkacetat, Zinkformiat, Zinksulfat, Zinkcitrat oder Zinklactat oder Mischungen davon in einer Menge zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, Zitronensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Malonsäure, Polyacrylsäure, Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure oder deren Salze oder Mischungen davon in einer Menge zwischen 1 und 10 Gew.-%, mindestens eines der zuvor genannten nichtionischen Tenside, insbesondere Alkylpolyglycoside, vor allem APG 220, in einer Menge zwischen 0,1 und 10 Gew.-% sowie gegebenenfalls geringe Mengen eines einwertigen Alkohols mit 2 bis 3 C-Atomen, insbesondere

Ethanol, und gegebenenfalls ein Alkylsulfat enthält. Die genannten Säuren bzw. deren Salze sind vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vor allem von 2 bis 6 Gew.-% enthalten. Der Alkohol-Gehalt liegt vorzugsweise zwischen 0 und 10, besonders bevorzugt zwischen 0 und 5 Gew.-%.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Angriff der Marmoroberfläche bei pH 4 und pH 5 in Abhängigkeit von der Zn(II)-Konzentration

Eine typische Reinigerformulierung (pH 4) wird mit 5 % Zinkacetat versetzt (Zusammensetzung der Reinigerformulierung: 3 % Tensid, 2 % organische Säure, 5 % Zinkacetat). Die Schädigung der Marmoroberfläche wird im Vergleich zur reinen Reinigerlösung ohne Zusatz von mehrwertigen Metallionen weitgehend vermieden. Bei pH 5 ist die Marmorreinigungsleistung etwas reduziert, dafür tritt die Schonung aber schon bei geringeren Konzentrationen von Zinkacetat ein. Schon eine Menge von 2 % Zinkacetat ist ausreichend, um eine schonende Wirkung zu erzeugen.

Beispiel 2: Kalklöseleistung und Oberflächenangriff im Vergleich zu einem herkömmlichen Badreiniger

Es wurde die Kalklöseleistung eines herkömmlichen Badreinigers mit saurem pH-Wert im Vergleich zur Kalklöseleistung desselben Badreinigers unter Zusatz von Zn(II) gemessen. Der Angriff der Marmoroberfläche wurde optisch anhand des Glanzes der Oberfläche bestimmt.

Herkömmlicher Badreiniger (pH ca. 4):

unverdünnt	1382 mg Abtrag	deutliche Glanzeinbuße
50%ige wässrige Lösung	556 mg Abtrag	deutliche Glanzeinbuße
30%ige wässrige Lösung	198 mg Abtrag	deutliche Glanzeinbuße
10%ige wässrige Lösung	7 mg Abtrag	deutliche Glanzeinbuße

100 g herkömmlicher Badreiniger + 5 g Zink als Zinkacetat (pH ca. 4):

unverdünnt	106 mg Abtrag	Glanzeindruck unverändert
------------	---------------	---------------------------

Die Ergebnisse machen deutlich, dass durch den Zusatz von Zink(II) die Auflösung des Marmors deutlich reduziert wird, dennoch aber eine hohe Kalklöseeigenschaft erzielt wird.

Beispiel 3: Überprüfung des Einbaus von Zn(II) in die Marmoroberfläche

Marmoroberflächen wurden mit Zn(II)-haltigen Reinigern behandelt, die 2 bzw. 5 Gew.-% Zinkacetat enthielten. Die Behandlung erfolgte für 2 bzw. 10 Minuten. Anschließend wurde mittels XPS-Untersuchungen die Oberfläche der behandelten Marmoroberflächen und zum Vergleich die Oberfläche einer unbehandelten Oberfläche untersucht.

Während man im unbehandelten Marmor kein Zink findet, wurde nach Behandlung mit Zn(II)-haltigem Reiniger in allen Fällen ein nennenswerter Zn(II)-Einbau beobachtet. Der Grund, dass der Zinkgehalt nach 10 Minuten Einwirkzeit geringer ist als nach 2 Minuten liegt vermutlich darin, dass nach Zugabe des Reinigers zunächst in einem schnellen Schritt an der Oberfläche Austausch zwischen Ca(II) und Zn(II) erfolgt. In einem langsameren Schritt wird dann Zinkcarbonat, ebenso wie CaCO_3 von der Säure angegriffen und aufgelöst.

Ebenso kann man beobachten, dass Marmorplatten, die vor der Reinigung mit dem Zn(II)-haltigen Reiniger vorher zusätzlich mit Zinkacetat behandelt wurden, eine geringere Schädigung aufweisen als Marmorplatten, bei denen eine solche Vorbehandlung nicht erfolgte.

Tabelle 1: Ergebnisse der XPS-Untersuchungen zur Ermittlung des Zn(II)-Gehalts von Marmoroberflächen, die für unterschiedliche Zeitdauern mit Zink(II)-acetat-haltigen Lösungen unterschiedlicher Konzentration behandelt wurden.

Atom	unbehandel- ter Marmor	2% ZnAc, 2 min	2% ZnAc, 10 min	5% ZnAc, 2 min	5% ZnAc, 10 min
Zn [Gew.-%]	0	7,1	4,5	11,1	6,4
Ca [Gew.-%]	19,0	19,6	18,1	18,7	18,3

O [Gew.-%]	44,6	47,0	47,6	44,4	43,5
C [Gew.-%]	36,4	26,3	29,7	25,8	31,7

Beispiel 4: Untersuchung der Kalklöseleistung auf Steingutfliesen

Eine schwarze Steingutfliese wird im Trockenschrank bei 35°C eine Woche gelagert. In dieser Zeit wird die Fliese mehrmals täglich mit Kölner Stadtwasser (ca. 19°dH, physikalisch-chemische Trinkwasseranalyse, Wasserwerke Weiler) besprüht. Anschließend bleibt die Fliese noch 48 Stunden im Labor offen liegen. Mit einem trockenen Papiertuch wird die Fliese abgewischt, um locker anhaftende Kalkflecken zu entfernen, so dass nur hartnäckige Verkalkungen zurückbleiben.

Anschließend wurden vier verschiedene Lösungen zur Reinigung verwendet:

1. handelsüblicher saurer Badreiniger, pH 4
2. Reiniger gemäß (1) unter Zusatz von 5 Gew.-% Zn(II)-acetat, pH 4
3. VE-Wasser, pH 7
4. handelsüblicher neutraler Schonreiniger für Marmor, pH 7

Gemäß visueller Auswertung ist festzustellen, dass sich die Kalkflecken am besten mit dem handelsüblichen sauren Badreiniger entfernen lassen. Bei der Reinigung mit dem erfindungsgemäßen Zn(II)-haltigen Reiniger ist die Kalkentfernung etwas schlechter, aber immer noch klar besser als mit reinem Wasser und als mit dem Schonreiniger für Marmor mit pH 7, mit welchem kaum Kalkflecken entfernt werden konnten.

Beispiel 5: Untersuchung der Schädigung von Carrara-Marmorplatten

Carrara-Marmorplatten wurden alternativ 10fach mit handelsüblichem sauren Badreiniger und mit einer erfindungsgemäßen Zn(II)-haltigen Lösung behandelt. Während der handelsübliche saure Badreiniger den Marmor deutlich schädigte (nach 10 Putzvorgängen), griffen die Lösungen 2-4 aus Bsp. 4 die Marmoroberfläche nicht an.

Beispiel 6: Optimierung der Kalklösekraft des Reinigers

Tabelle 2: Kalklösekraft unterschiedlicher Zn(II)-acetat-haltiger Zusammensetzungen

Probe	Konzentration mg Ca/l	Einwirkzeit Minute	pH-Wert	Zn(II)-acetat Gew-%	Citronensäure Gew-%	Ameisensäure Gew-%	APG 220 Gew-%
1	110	10	3.8	2	6	0	3
2	20	10	3.8	5	6	0	3
3	43	10	3.8	2	3	0.5	3
4	13	10	3.8	5	3	0.5	3
5	46	10	3.8	2	3	0	3
6	17	10	4.5	2	3	0	3
7	110	10	3.8	2	6	0	3
8	57	10	4.5	2	6	0	3
9	140	10	3.8	2	9	0	3
10	69	10	4.5	2	9	0	3
Saur.R.	1600	10	3.8				
Wasser	1	10	7				

Ein handelsüblicher saurer Badreiniger hat eine Kalklösekraft von ungefähr 1600 mg Ca / l, während Wasser oder ein neutraler Reiniger eine Kalklösekraft von ungefähr 1 mg Ca / l besitzen. Die Untersuchungen wurden an Steingutfliessen durchgeführt.

Die Rezepturen der Proben aus Tabelle 2 besitzen eine Kalklösekraft zwischen 13 und 140 mg Ca / l, besitzen also eine deutlich höhere Kalklösekraft als Wasser oder ein neutraler Reiniger.

Beispielrezepturen (Angaben in Gew.-%)

ZnAc	Polyacrylsäure	Ameisensäure	APG 220	VE-Wasser	pH
1,0	3,0	3,0	3,0	90	3,8
1,0	6,0	3,0	3,0	87	3,8
2,5	3,0	3,0	3,0	88,5	3,8
2,5	6,0	3,0	3,0	85,5	3,8
5,0	3,0	3,0	3,0	86	3,8
5,0	6,0	3,0	3,0	83	3,8

ZnAc	Polyasparaginsäure	Ameisensäure	APG 220	VE-Wasser	pH
1,0	3,0	3,0	3,0	90	3,8

1,0	6,0	3,0	3,0	87	3,8
2,5	3,0	3,0	3,0	88,5	3,8
2,5	6,0	3,0	3,0	85,5	3,8
5,0	3,0	3,0	3,0	86	3,8
5,0	6,0	3,0	3,0	83	3,8

ZnAc	Citronensäure	Ameisensäure	APG 220	VE-Wasser	pH
1,0	3,0	0	3,0	93	3,8
1,0	6,0	3,0	3,0	87	3,8
2,5	3,0	0	3,0	91,5	3,8
2,5	6,0	3,0	3,0	85,5	3,8
5,0	3,0	0	3,0	89	3,8
5,0	6,0	3,0	3,0	83	3,8

ZnAc	Weinsäure	Ameisensäure	APG 220	VE-Wasser	pH
1,0	3,0	0	3,0	93	3,8
1,0	6,0	3,0	3,0	87	3,8
2,5	3,0	0	3,0	91,5	3,8
2,5	6,0	3,0	3,0	85,5	3,8
5,0	3,0	0	3,0	89	3,8
5,0	6,0	3,0	3,0	83	3,8

ZnAc	Malonsäure	Ameisensäure	APG 220	VE-Wasser	pH
1,0	3,0	0	3,0	93	3,8
1,0	6,0	3,0	3,0	87	3,8
2,5	3,0	0	3,0	91,5	3,8
2,5	6,0	3,0	3,0	85,5	3,8
5,0	3,0	0	3,0	89	3,8
5,0	6,0	3,0	3,0	83	3,8

Zink-acetat	Citronensäure	Ameisensäure	APG 220	VE-Wasser	pH-Wert
2,5	3,8	1,3	3,0	ad 100	4,5
2,5	2,0	3,0	3,0	ad 100	4,3
2,5	6,0	1,0	3,0	ad 100	4,3
1,4	4,9	0,7	3,0	ad 100	4,0
1,8	3,0	3,0	3,0	ad 100	3,8
1,0	4,0	3,0	3,0	ad 100	4,5
2,5	3,0	0	3,0	ad 100	4,3
1,0	3,0	0	3,0	ad 100	4,3
2,5	6,0	1,0	3,0	ad 100	4,3
1,0	3,8	1,3	3,0	ad 100	4,2
1,0	6,0	1,0	3,0	ad 100	3,8
2,1	4,9	0,7	3,0	ad 100	4,0
2,5	6,0	0	3,0	ad 100	4,0

1,0	2,0	3,0	3,0	ad 100	4,2
2,5	4,0	3,0	3,0	ad 100	4,0
1,5	2,0	1,0	3,0	ad 100	4,5
1,0	6,0	0	3,0	ad 100	4,5
1,8	5,0	2,0	3,0	ad 100	4,2
1,8	5,0	2,0	3,0	ad 100	4,2
1,5	2,0	1,0	3,0	ad 100	4,5
1,4	4,9	0,7	3,0	ad 100	4,3
2,1	4,9	0,7	3,0	ad 100	4,3
1,8	3,8	1,3	3,0	ad 100	4,2
1,0	4,5	0	3,0	ad 100	3,8
1,0	3,0	0	3,0	ad 100	4,3
2,5	2,0	1,0	3,0	ad 100	4,0
1,8	3,0	3,0	3,0	ad 100	3,8

Zink- acetat	Citronensäure	Ameisensäure	APG 220	Wasser	pH-Wert
1,0	3,0	0	3,0	ad 100	3,8
1,0	3,0	0,5	3,0	ad 100	3,8
1,0	3,0	1,0	3,0	ad 100	3,8
1,0	3,0	0	3,0	ad 100	4,15
1,0	3,0	3,0	3,0	ad 100	3,8
2,0	3,0	3,0	3,0	ad 100	3,8
1,0	3,0	0	3,0	ad 100	4,5
1,0	6,0	0	3,0	ad 100	3,8
1,0	6,0	0	3,0	ad 100	4,5
1,0	5,0	0	3,0	ad 100	4,5
2,0	6,0	0	3,0	ad 100	3,8
2,0	6,0	0	3,0	ad 100	4,5
2,0	4,0	2,0	3,0	ad 100	3,8
2,0	4,0	2,0	3,0	ad 100	4,5
1,5	3,0	0,5	3,0	ad 100	3,8
1,5	3,0	3,0	3,0	ad 100	4,5
1,0	6,0	0	3,0	ad 100	3,8

Als Polyacrylsäure kann beispielsweise Sokalan PA 20 (BASF, Deutschland) und als Polyasparaginsäure Baypure DS 100 (Bayer, Deutschland) verwendet werden.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel mit einem pH-Wert zwischen 2 und 6, umfassend zweiwertige Kationen, die mit Carbonat schwerlösliche Salze ausbilden, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den schwerlöslichen Carbonatsalzen um solche handelt, deren Löslichkeitsprodukt kleiner als das von Calciumcarbonat ist.
2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den schwerlöslichen Carbonatsalzen um solche handelt, deren Löslichkeitsprodukt bei 25°C kleiner $10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$ beträgt.
3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiwertigen Kationen mindestens ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn(II), Ba(II), Sn(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Cd(II), Hg(II), Pd(II) und Pt(II) umfassen.
4. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die zweiwertigen Kationen Zn(II) umfassen.
5. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der genannten zweiwertigen Kationen zwischen 0,01 und 10 Gew.-% beträgt.
6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert zwischen 3,5 und 5,5 liegt.
7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Säure enthält.
8. Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure um eine organische Säure handelt.

9. Reinigungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure ausgewählt ist aus Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Maleinsäure, Milchsäure, Weinsäure, Malonsäure, Polyacrylsäure, Polyasparaginsäure und Polyglutaminsäure sowie Mischungen davon.
10. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.
11. Reinigungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem nichtionischen Tensid um ein Alkylpolyglycosid handelt.
12. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens einen weiteren Bestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüstsubstanzen, Enzymen, Farbstoffen, Duftstoffen und Polymeren enthält.
13. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein schonendes Reinigungsmittel handelt.
14. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Reinigung von Oberflächen.
15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Oberfläche um eine harte Oberfläche handelt.
16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Oberfläche um eine säureempfindliche Oberfläche handelt.
17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der säureempfindlichen Oberfläche um eine Carbonat-haltige Oberfläche handelt.

18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der säureempfindlichen Carbonat-haltigen Oberfläche um eine Marmoroberfläche handelt.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Reinigung um die Entfernung von Kalkflecken, insbesondere hartnäckiger Kalkflecken, handelt.
20. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Reinigung Vorbehandlung mit einer neutralen oder leicht basischen Lösung erfolgt, die zweiwertige Metallionen enthält, die schwer lösliche Carbonat-Salze ausbilden.
21. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass infolge der Reinigung kein merklicher Glanzverlust festzustellen ist und dass sich die Oberfläche nach der Reinigung glatt anfühlt.
22. Verfahren zur Reinigung einer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche mit einem Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13 behandelt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Oberfläche um eine säureempfindliche Carbonat-haltige Oberfläche handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/02 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 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 482 788 B1 (ARVANITIDOU EVANGELIA) 19 November 2002 (2002-11-19) column 4; claims; examples -----	1-9, 12-16, 21,22
X	US 6 046 146 A (ERILLI RITA) 4 April 2000 (2000-04-04) column 8; claims; examples -----	1-6, 10-16, 21,22
X	US 6 544 940 B1 (ARVANITIDOU EVANGELIA) 8 April 2003 (2003-04-08) column 2 column 6 ----- -/-	1-6, 10-16, 21,22

☒ 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.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2004

Date of mailing of the international search report

13/12/2004

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

Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/008863

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/10323 A (JOHNSON & SON INC S C) 7 February 2002 (2002-02-07) page 1; claims; tables 2,3 -----	1-10,12, 13
X	US 6 034 043 A (ANANTHAPADMANABHAN KAVSSERY ET AL) 7 March 2000 (2000-03-07) claims; examples -----	1-6,12, 13,21,22
X	US 4 738 876 A (GEORGE ROGER D ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) cited in the application column 5; claims; examples -----	1-10, 12-19, 21-23
X	EP 0 780 465 A (PROCTER & GAMBLE) 25 June 1997 (1997-06-25) cited in the application page 6, line 30; claims -----	1-5, 10-23
X	EP 0 748 864 A (PROCTER & GAMBLE) 18 December 1996 (1996-12-18) cited in the application page 4, line 51; claims -----	1-5, 10-23
X	US 5 780 111 A (THROWER JOHN H) 14 July 1998 (1998-07-14) cited in the application claims; examples -----	1-10, 12-23
P,X	WO 2004/061068 A (PROCTER & GAMBLE) 22 July 2004 (2004-07-22) cited in the application page 8; claims 1-4; examples -----	1-10, 12-16, 19,21,22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008863

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6482788	B1	19-11-2002	WO 03097779 A1	27-11-2003
US 6046146	A	04-04-2000	AU 5588900 A WO 0071653 A1	12-12-2000 30-11-2000
US 6544940	B1	08-04-2003	WO 03097777 A1 US 6610639 B1	27-11-2003 26-08-2003
WO 0210323	A	07-02-2002	US 6762157 B1 AU 7910801 A CA 2417651 A1 GB 2382303 A ,B NZ 523857 A WO 0210323 A1	13-07-2004 13-02-2002 07-02-2002 28-05-2003 27-02-2004 07-02-2002
US 6034043	A	07-03-2000	NONE	
US 4738876	A	19-04-1988	AT 45344 T AU 592087 B2 AU 5800986 A BR 8602611 A CA 1252699 A1 DE 3664903 D1 DK 262886 A EP 0207307 A1 ES 8707480 A1 JP 1835405 C JP 5045558 B JP 62056384 A KR 9305253 B1 NO 862227 A ,B, NZ 216254 A PH 25139 A ZA 8603770 A	15-08-1989 04-01-1990 11-12-1986 03-02-1987 18-04-1989 14-09-1989 06-12-1986 07-01-1987 16-10-1987 11-04-1994 09-07-1993 12-03-1987 17-06-1993 08-12-1986 29-08-1989 19-02-1991 30-09-1987
EP 0780465	A	25-06-1997	EP 0780465 A1 AT 223958 T AU 1329797 A BR 9612063 A CA 2240882 A1 CN 1209162 A CZ 9801937 A3 DE 69528182 D1 DE 69528182 T2 ES 2182883 T3 JP 2000500805 T US 6165285 A WO 9722679 A1	25-06-1997 15-09-2002 14-07-1997 04-05-1999 26-06-1997 24-02-1999 16-12-1998 17-10-2002 30-04-2003 16-03-2003 25-01-2000 26-12-2000 26-06-1997
EP 0748864	A	18-12-1996	EP 0748864 A1 AU 5751096 A BR 9608925 A CA 2224461 A1 JP 11507688 T WO 9641856 A2 US 6110882 A DE 69524212 D1 DE 69524212 T2	18-12-1996 09-01-1997 19-10-1999 27-12-1996 06-07-1999 27-12-1996 29-08-2000 10-01-2002 25-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008863

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0748864	A	ES 2168350 T3	16-06-2002
US 5780111	A	14-07-1998	NONE
WO 2004061068	A	22-07-2004	WO 2004061068 A1
		US 2004176264 A1	22-07-2004
			09-09-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008863

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/02 C11D3/20

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 482 788 B1 (ARVANITIDOU EVANGELIA) 19. November 2002 (2002-11-19) Spalte 4; Ansprüche; Beispiele -----	1-9, 12-16, 21,22
X	US 6 046 146 A (ERILLI RITA) 4. April 2000 (2000-04-04) Spalte 8; Ansprüche; Beispiele -----	1-6, 10-16, 21,22
X	US 6 544 940 B1 (ARVANITIDOU EVANGELIA) 8. April 2003 (2003-04-08) Spalte 2 Spalte 6 ----- -/--	1-6, 10-16, 21,22

☒ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. November 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2004

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

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008863

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/10323 A (JOHNSON & SON INC S C) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Seite 1; Ansprüche; Tabellen 2,3 -----	1-10,12, 13
X	US 6 034 043 A (ANANTHAPADMANABHAN KAVSSERY ET AL) 7. März 2000 (2000-03-07) Ansprüche; Beispiele -----	1-6,12, 13,21,22
X	US 4 738 876 A (GEORGE ROGER D ET AL) 19. April 1988 (1988-04-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5; Ansprüche; Beispiele -----	1-10, 12-19, 21-23
X	EP 0 780 465 A (PROCTER & GAMBLE) 25. Juni 1997 (1997-06-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 30; Ansprüche -----	1-5, 10-23
X	EP 0 748 864 A (PROCTER & GAMBLE) 18. Dezember 1996 (1996-12-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 51; Ansprüche -----	1-5, 10-23
X	US 5 780 111 A (THROWER JOHN H) 14. Juli 1998 (1998-07-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-10, 12-23
P,X	WO 2004/061068 A (PROCTER & GAMBLE) 22. Juli 2004 (2004-07-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 8; Ansprüche 1-4; Beispiele -----	1-10, 12-16, 19,21,22

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6482788	B1	19-11-2002	WO 03097779 A1	27-11-2003
US 6046146	A	04-04-2000	AU 5588900 A WO 0071653 A1	12-12-2000 30-11-2000
US 6544940	B1	08-04-2003	WO 03097777 A1 US 6610639 B1	27-11-2003 26-08-2003
WO 0210323	A	07-02-2002	US 6762157 B1 AU 7910801 A CA 2417651 A1 GB 2382303 A ,B NZ 523857 A WO 0210323 A1	13-07-2004 13-02-2002 07-02-2002 28-05-2003 27-02-2004 07-02-2002
US 6034043	A	07-03-2000	KEINE	
US 4738876	A	19-04-1988	AT 45344 T AU 592087 B2 AU 5800986 A BR 8602611 A CA 1252699 A1 DE 3664903 D1 DK 262886 A EP 0207307 A1 ES 8707480 A1 JP 1835405 C JP 5045558 B JP 62056384 A KR 9305253 B1 NO 862227 A ,B, NZ 216254 A PH 25139 A ZA 8603770 A	15-08-1989 04-01-1990 11-12-1986 03-02-1987 18-04-1989 14-09-1989 06-12-1986 07-01-1987 16-10-1987 11-04-1994 09-07-1993 12-03-1987 17-06-1993 08-12-1986 29-08-1989 19-02-1991 30-09-1987
EP 0780465	A	25-06-1997	EP 0780465 A1 AT 223958 T AU 1329797 A BR 9612063 A CA 2240882 A1 CN 1209162 A CZ 9801937 A3 DE 69528182 D1 DE 69528182 T2 ES 2182883 T3 JP 2000500805 T US 6165285 A WO 9722679 A1	25-06-1997 15-09-2002 14-07-1997 04-05-1999 26-06-1997 24-02-1999 16-12-1998 17-10-2002 30-04-2003 16-03-2003 25-01-2000 26-12-2000 26-06-1997
EP 0748864	A	18-12-1996	EP 0748864 A1 AU 5751096 A BR 9608925 A CA 2224461 A1 JP 11507688 T WO 9641856 A2 US 6110882 A DE 69524212 D1 DE 69524212 T2	18-12-1996 09-01-1997 19-10-1999 27-12-1996 06-07-1999 27-12-1996 29-08-2000 10-01-2002 25-07-2002

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0748864 A		ES 2168350 T3	16-06-2002
US 5780111 A	14-07-1998	KEINE	
WO 2004061068 A	22-07-2004	WO 2004061068 A1	22-07-2004
		US 2004176264 A1	09-09-2004