

(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
12. Juni 2008 (12.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/068236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 11/00 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)

[DE/DE]; Anton-Betz-Str. 50, 40223 Düsseldorf (DE).
GROLL, Jürgen [DE/DE]; An den Finkenweiden 43,
52074 Aachen (DE). **GREIWE, Peter** [DE/DE]; Alte
Eppelheimer Strasse 12/2, 69115 Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063204

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Dezember 2007 (04.12.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 057 632.2

5. Dezember 2006 (05.12.2006) DE

10 2007 039 652.1 22. August 2007 (22.08.2007) DE

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

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE). **SUSTECH GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **RONG, Haitao** [DE/DE]; Erbacher Strasse 72, 64287 Darmstadt (DE). **STUMPE, Stefan** [DE/DE]; Haus-Endt-Str. 148, 40593 Düsseldorf (DE). **LÜKEN, Matthias** [DE/DE]; Kapellstrasse 5, 40479 Düsseldorf (DE). **WEIDE, Mirko**

(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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: COMPOSITIONS FOR TREATING HARD SURFACES

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR BEHANDLUNG HARTER OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to compositions for treating a hard surface, in particular for cleaning and/or dirt-repellent treatment of a hard surface, containing a) at least one multi-armed silyl polyalkoxylate of the formula (I) $(H-A)_n-Z-[A-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}]_m$ (I), where Z is a $(m+n)$ -valent radical having at least three carbon atoms, A is a divalent polyoxyalkylene radical, wherein the $m+n$ polyoxyalkylene radicals bound to Z can be different from one another, and wherein one radical A is in each case bound to Z via an oxygen atom belonging to Z, and one oxygen atom belonging to A is bound to B or hydrogen, B is a chemical bond or a divalent organic radical having 1 to 50 carbon atoms, OR^1 is a hydrolysable group, R^1 and R^2 independently of one another are a linear or branched alkyl group having 1 to 6 carbon atoms and r is an integer from 1 to 3, and m is an integer ≥ 1 and n is 0 or an integer ≥ 1 , and $m+n$ has a value from 3 to 100, b) at least one surfactant, c) water and/or at least one nonaqueous solvent, d) if appropriate further conventional components of surface treatment and/or cleaning compositions which are compatible with the remaining components of the composition.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Mittel zur Behandlung einer harten Oberfläche, insbesondere zur Reinigung und/oder zur schmutzabweisenden Behandlung einer harten Oberfläche, enthaltend a) mindestens ein mehrarmiges Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) $(H-A)_n-Z-[A-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}]_m$ worin Z für einen $(m+n)$ -wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht, A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen $m+n$ Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist, B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, OR^1 eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R^1 und R^2 unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und $m+n$ einen Wert von 3 bis 100 aufweist, b) mindestens ein Tensid, c) Wasser und/oder mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel, d) gegebenenfalls weitere, mit den übrigen Bestandteilen des Mittels verträgliche übliche Inhaltsstoffe von Oberflächenbehandlungs- und/oder Reinigungsmitteln.

WO 2008/068236 A1

„Mittel zur Behandlung harter Oberflächen“

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

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

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

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

Von besonderem praktischen Interesse ist eine Erleichterung und Verbesserung der Reinigung und eine Vorbeugung gegen Neuanschmutzung im Bereich der Sanitärkeramik. Bei der Reinigung einer Spültoilette müssen vor allem Kalk und Urinstein sowie an der Keramik haftende Fäkalreste entfernt werden. Übliche WC-Reinigungsmittel sind häufig sauer formuliert, beispielsweise durch Zusatz organischer Säuren wie Citronensäure oder Sulfaminsäure, so dass sie eine gute

Wirksamkeit gegenüber Kalk und Urinstein aufweisen. In der Regel ist auch die Reinigungsleistung gegenüber Fäkalschmutz gut, wobei allerdings mechanisch, also unter Zuhilfenahme einer Toilettenbürste, auf die WC-Oberfläche eingewirkt werden muß. Dieser mechanische Aufwand erhöht sich noch bei älteren, bereits angetrockneten Anschmutzungen, wobei auch schon feuchter Fäkalschmutz hartnäckig auf keramischen Materialien anhaften kann.

Aus der Patentanmeldung WO 2006/005358 sind Copolymere bekannt, die aus mindestens je einem anionischen Vinylmonomer, einem Vinylmonomer mit einer quaternären Ammoniumgruppe oder einer tertiären Aminogruppe, und einem nichtionischen hydrophilen Vinylmonomer oder einem polyfunktionellen Vinylmonomer bestehen. Diese Copolymere eignen sich als verschmutzungshemmende Komponenten in Reinigungsmitteln und sind beispielsweise gegenüber Fäkalanschmutzungen wirksam.

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

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

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

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

Schließlich bestand ein Bedürfnis nach Verfahren und Mitteln, um eine harte Oberfläche schmutzabweisend auszurüsten und/oder die Ablösung von Schmutz zu erleichtern und/oder die Bildung oder Anhaftung von Biofilmen zu vermindern, wo diese Wirkungen wahlweise in einem eigenständigen Oberflächenbehandlungsverfahren erzielt werden können, oder aber im Verlauf eines Reinigungsverfahrens, bei dem eine Oberfläche gereinigt und gleichzeitig mit den vorstehend genannten Eigenschaften ausgestattet wird.

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

Die US 6423661 B1 beschreibt silyl-terminierte Präpolymere, zu deren Herstellung die OH-Gruppen eines Polyether-Polyols, welches bis zu acht Arme aufweisen kann, mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden. Die erhaltenen, Präpolymere genannten Verbindungen dienen zur Verwendung in Klebstoffen. Eine Verwendung der Präpolymere in Oberflächenbehandlungs- oder Reinigungsmitteln wird nicht offenbart.

Aus der US 2003/0153712 A1 ist ein Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen bekannt. Zur Herstellung wird ein Polyether-Diol zunächst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt, und die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung anschließend weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen behandelt. Die beschriebenen, zweiarmige Polyalkoxylate darstellenden Präpolymere dienen zur Herstellung von Dichtmassen und Klebstoffen.

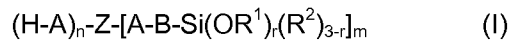
Die US 2004/0096507 A1 beschäftigt sich mit sechsarmigen Polyethylenglykol-Derivaten und offenbart ein vollständig silyl-terminiertes Derivat, welches ausgehend von Sorbitol als Zentraleinheit hergestellt werden kann. Die in dem Dokument beschriebenen Polyethylenglykol-Derivate sollen zur Herstellung biologisch abbaubarer polymerer Hydrogele und zum medizinisch-pharmazeutischen Einsatz, beispielsweise für Implantate, geeignet sein.

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

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte Silyl-Polyalkoxylate enthaltende Mittel besonders geeignet sind, um eine damit behandelte Oberfläche vor Verschmutzung zu schützen und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche zu erleichtern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Behandlung einer harten Oberfläche, insbesondere zur Reinigung und/oder zur schmutzabweisenden Behandlung einer harten Oberfläche, enthaltend

- a) mindestens ein mehrarmiges Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

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

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

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

- b) mindestens ein Tensid,
 c) Wasser und/oder mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel
 d) gegebenenfalls weitere, mit den übrigen Bestandteilen des Mittels verträgliche übliche Inhaltsstoffe von Oberflächenbehandlungs- und/oder Reinigungsmitteln.

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

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

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

Durch die Behandlung einer harten Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen Mittel wird diese vor Verschmutzung geschützt und/oder die Ablösung von Verschmutzungen von der Oberfläche erleichtert. Insbesondere beugt das Mittel der Bildung von Biofilmen vor, ohne dass es eine biozide Wirkung aufweist. Es wird vermutet, dass die Wirksamkeit der erfindungsgemäß verwendeten Mittel gegen die Bildung von Biofilmen auf eine bakteriostatische Wirkung der verwendeten Silyl-Polyalkoxylate zurückzuführen ist, wodurch die Besiedelung der Oberflächen mit Mikroorganismen gehemmt und ihre Anhaftung und Vermehrung auf den Oberflächen behindert wird. Da für die Mittel andererseits keine bioziden Effekte beobachtet wurden, unterliegen sie nicht den eingangs erwähnten Nachteilen beim Einsatz von Bioziden.

Die erfindungsgemäßen Mittel bewirken eine leichtere Entfernbarekeit von Verschmutzungen und eine verringerte Wiederanschmutzungsneigung und verbessern insbesondere die Reinigungsleistung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen. Dadurch werden entsprechend behandelte bzw. gereinigte Oberflächen länger als sauber wahrgenommen.

Weiter wurde beobachtet, dass sowohl eine leichtere und schnellere Entfernung von Fäkalschmutz als auch ein verbessertes Abspülen des eingetrockneten (gegebenenfalls farbigen) Reinigungsmittels selbst möglich ist, wenn der Reinigungsmittelformulierung ein Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) zugesetzt wird. Trifft Fäkalschmutz auf eine so behandelte Oberfläche, so lässt sich der Schmutz beim nächsten Spülgang ohne nennenswerte mechanische Kraft entfernen. In der Regel gelingt dies alleine durch die mechanische Einwirkung des Spülwassers, ohne dass es der zusätzlichen Unterstützung durch die Toilettenbürste bedarf. Lässt man gefärbte Reinigungsmittelformulierungen länger auf die Oberfläche einwirken und kommt es dadurch zu einem gewissen Antrocknen der Formulierung, wird der gebildete farbige Film dennoch leicht und vollständig beim nächsten Spülvorgang entfernt.

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

Reinigungswirkung zu erzielen, d.h. ohne dass es der Verwendung eines herkömmlichen Reinigungsmittels bedarf.

Die Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) lassen sich leicht und einfach in mit den übrigen Bestandteilen des Mittels formulieren und können insbesondere auf sehr einfache Weise auch in herkömmliche Reinigungsmittelformulierungen eingearbeitet werden. Insbesondere führen die vorteilhaften Löslichkeitseigenschaften dieser Stoffe dazu, dass ihre Einarbeitung in übliche Reinigungsmittel keine Einschränkungen, wie etwa eine verschlechterte Versprühbarkeit, mit sich bringt.

Mehrmarmige Silyl-Polyalkoxylate im Sinne dieser Erfindung enthalten Polymerarme, die im wesentlichen sternförmig beziehungsweise radial an eine Zentraleinheit gebunden sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen eingesetzt, wobei das Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) 500 bis 50000 beträgt, vorzugsweise 1000 bis 20000, und insbesondere bevorzugt 2000 bis 10000. Das Silyl-Polyalkoxylat enthält dabei vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Silizium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silyl-Polyalkoxylats.

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

Weiter ist es besonders bevorzugt, wenn in Formel (I) n für 0, 1 oder 2 steht und m eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

A steht vorzugsweise für Gruppen ausgewählt aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, besonders bevorzugt für ein (Co)polymerisat aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere für ein Copolymerisat mit einem Propylenoxidanteil von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von bis zu 20 Gew.-%, wobei es sich um Random- und/oder Blockcopolymerisate handeln kann. Demzufolge steht in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Formel (I) A

für $-(\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{O})_p-$, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.

B steht insbesondere für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für zweiwertige niedermolekulare organische Reste sind kurzkettige aliphatische und heteroaliphatische Reste wie beispielsweise $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ und $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{X}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Rest wie den Phenylrest oder für einen Alkylidenrest steht. Ganz besonders bevorzugt steht B für eine Bindung oder für den Rest $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$.

Vorzugsweise stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl, und r für 2 oder 3. Beispiele für Reste $-\text{Si}(\text{OR}^1)_r(\text{R}^2)_{3-r}$ sind Dimethylethoxysilyl-, Dimethylmethoxysilyl-, Diisopropylethoxysilyl-, Methylmethoxysilyl-, Methyl-diethoxysilyl-, Trimethoxysilyl-, Triethoxysilyl- oder Tri-*t*-Butoxysilyl-Reste, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Trimethoxysilyl- und Triethoxysilyl-Reste.

Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl oder Ethyl stehen.

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

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

In einer besonderen Ausführungsform ist n gleich 0. Für den Fall, daß $n>0$ ist, liegt das Verhältnis n/m zwischen 99/1 und 1/99, vorzugsweise 49/1 und 1/49, und insbesondere 9/1 und 1/9.

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

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

Insbesondere bevorzugt sind Gemische umfassend mindestens zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $n=0$, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $m=3$, $m=6$ und $m=8$.

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

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Mittel weiterhin mindestens ein hydrolysierbares Kieselsäurederivat.

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

In dieser Ausführungsform ist es besonders vorteilhaft, wenn das Mengenverhältnis von Silyl-Polyalkoxylat oder Silyl-Polyalkoxylat-Gemisch zu dem mindestens einen hydrolysierbaren Kieselsäurederivat 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 50:50 bis 10:90, und insbesondere 40:60 bis 20:80 beträgt.

Das mindestens eine Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) wird in dem erfindungsgemäßen Mittel üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Soweit die erfindungsgemäß verwendeten mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel (I) nicht aus der Literatur bekannt sind, kann ihre Herstellung durch Funktionalisierung geeigneter mehrarmiger Polyalkoxylat-Vorstufen in Analogie zu bekannten Funktionalisierungsverfahren des Standes der Technik erfolgen.

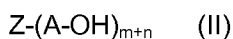
Das in der US 2003/0153712 A1 beschriebene zweiarmige Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen wird hergestellt, indem ein Polyether-Diol zunächst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt wird, und die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung anschließend weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen

behandelt wird. Die dort angewandten Synthesep Prinzipien können auf die Herstellung mehrarmiger Polyalkoxylate gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung grundsätzlich übertragen werden.

In der US 6423661 B1 werden silyl-terminierte Präpolymere beschrieben, zu deren Herstellung die OH-Gruppen eines Polyether-Polyols, welches bis zu acht Arme aufweisen kann, mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden. Die Lehre dieses Dokuments umfasst Präpolymere, welche unter die allgemeine Formel (I) der vorliegenden Erfindung fallen.

Die US 2004/0096507 A1 beschäftigt sich mit sechsarmigen Polyethylenglykol-Derivaten und offenbart ein vollständig silyl-terminiertes Derivat, welches ausgehend von Sorbitol als Zentraleinheit hergestellt werden kann, und welches unter die allgemeine Formel (I) der vorliegenden Erfindung fällt.

Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate sind auch ihrerseits mehrarmige Polyalkoxylate, die bereits die oben beschriebene mehrarmige Struktur aufweisen und die an den Enden der Polymerarme je eine Hydroxygruppe aufweisen, die teilweise oder vollständig in die Gruppe(n) $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ umgewandelt werden kann bzw. können. Die Polyalkoxylat-Vorstufen der erfindungsgemäß eingesetzten Silyl-Polyalkoxylate lassen sich durch die allgemeine Formel (II)



darstellen, wobei Z, A, m und n die gleiche Bedeutung haben wie vorher für die Verbindungen der Formel (I) beschrieben.

Beispielsweise sind geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen aus der Literatur unter der Bezeichnung sternförmige oder mehrarmige Polyether-Polyole bekannt. Diese Polyalkoxylat-Vorstufen werden durch Polymerisation der geeigneten Monomeren, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, unter Verwendung von multifunktionalen kleinen Molekülen wie zum Beispiel Glycerin oder Sorbitol als Initiator hergestellt. Als Beispiele für mehrarmige Polyether-Polyole sind Ethoxylate bzw. Propoxylate von Glycerin, Sucrose und Sorbitol zu nennen, wie sie in dem Patent US 6423661 beschrieben sind. Aufgrund der statistischen Natur der Polymerisationsreaktion verstehen sich die oben genannten Angaben zu den Polymerarmen der erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate, insbesondere bezüglich der Armlänge und Armanzahl (m+n) jeweils als ein statistisches Mittel.

Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen sind zum Teil auch kommerziell erhältlich. Ein Beispiel hierfür ist Voranol 4053, ein Polyether-Polyol (Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)) der Firma DOW Chemicals. Es handelt sich um eine Mischung aus zwei verschiedenen Polyether-Polyolen,

bestehend aus einem 3-armigen Polyether-Polyol mit Glycerin als Zentraleinheit sowie einem 8-armigen Polyether-Polyol mit Rohrzucker als Zentraleinheit. Die Arme stellen statistische Copolymere aus ca. 75% EO und ca. 25% PO dar, die OH-Funktionalität (Hydroxy-Endgruppen) beträgt durchschnittlich 6,9 bei einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 12000. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von etwa 78% 8-armigem Polyether-Polyol und etwa 22% 3-armigem Polyether-Polyol. Ein weiteres Beispiel ist Wanol R420 der Firma WANHUA, China, welches eine Mischung aus einem linearen Poly(propylen/ethylen)-diethylenglycol und einem 8-armigen Polyether-Polyol (Poly(propylenoxy/ethylenoxy)sucrose) in einem Verhältnis von ca. 15-25 : 85-75 darstellt. Ebenfalls kommerziell erhältlich ist das Polyether-Polyol Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals, bei welchem es sich um ein 3-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von ca. 75/25 und einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 5000 handelt.

Als Ausgangsstoffe zur Umwandlung der Hydroxy-Endgruppen der mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufe in die Gruppen $-B-Si(OR^1)_n(R^2)_{3-r}$ kommen grundsätzlich alle funktionellen Silane in Frage, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, welche gegenüber den Hydroxy-Endgruppen der Polyalkoxylat-Vorstufe reaktiv ist. Beispiele sind Tetraalkoxy-Silane wie Tetramethylsilikat und Tetraethylsilikat, (Meth)acrylat-Silane wie (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan, (Methacryloxymethyl)triethoxysilan, (Meth-acryloxymethyl)methyldimethoxysilan und (3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan, Isocyanato-Silane wie (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan, (3-Isocyanato-propyl)triethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyl-dimethoxysilan und (Isocyanatomethyl)trimethoxysilan, Aldehyd-Silane wie Triethoxysilylundecanal und Triethoxysilylbutyraldehyde, Epoxy-Silane wie (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, Anhydrid-Silane wie 3-(Triethoxysilyl)propylbernstein-säureanhydrid, Halogen-Silane wie Chloromethyltrimethoxysilan und 3-Chloropropyl-methyldimethoxysilan, Hydroxy-Silane wie Hydroxymethyltriethoxysilan, sowie Tetraethylsilikat (TEOS), die kommerziell beispielsweise bei der Wacker Chemie GmbH (Burghausen), der Gelest, Inc. (Morrisville, USA) oder ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) erhältlich sind oder nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Besonders bevorzugt werden Tetraalkoxy-Silane, Isocyanato-Silane oder Anhydrid-Silane, insbesondere aber Isocyanato-Silane oder Anhydrid-Silane, mit mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufen der allgemeinen Formel (II) umgesetzt. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxyenden mit den funktionellen Silanen erhält man erfindungsgemäß verwendete mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate, welche an den Enden der Arme ausschließlich Reste $-B-Si(OR^1)_n(R^2)_{3-r}$ tragen, d.h. wobei $n=0$ ist. Die Gruppe B besteht in einem solchen Fall beispielsweise ausschließlich in einer Bindung, oder sie umfasst, wenn als funktionelles Silan ein Isocyanatosilan eingesetzt wurde, zusammen mit dem endständigen Sauerstoffatom der Gruppe A beispielsweise eine Urethangruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Isocyanatosilan zwischen der Isocyanatogruppe und der Silylgruppe steht. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxy-Enden mit Anhydrid-Silanen, beispielsweise 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, erhält

man mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate, welche ebenfalls ausschließlich Reste $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ tragen. Die Gruppe B umfaßt in einem solchen Fall zusammen mit dem endständigen Sauerstoffatom der Gruppe A eine Estergruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Anhydrid-Silan zwischen der Anhydridgruppe und der Silylgruppe steht.

Werden erfindungsgemäß verwendete mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel (I) hergestellt, die an den Enden ihrer Arme sowohl Hydroxy- als auch $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen tragen, so wird vorzugsweise so vorgegangen, dass eine Polyalkoxylat-Vorstufe der allgemeinen Formel (II) mit einer bezogen auf die Gesamtheit der endständigen Hydroxygruppen unterstöchiometrischen Menge eines funktionellen Silans umgesetzt wird, d.h. es werden wie oben beschrieben zunächst $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen eingeführt, jedoch nicht alle endständigen Hydroxygruppen in der mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufe umgesetzt. Auf diese Weise erhält man mehrarmige Polyalkoxylate, die sowohl Hydroxy- als auch $-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen tragen. So erhält man beispielsweise bei einer teilweisen Umsetzung der Hydroxy-Enden eines mehrarmigen Polyether-Polyols mit Isocyanato-Silanen mehrarmige Polyalkoxylate, welche sowohl endständige Silylgruppen als auch OH-Gruppen ($R^1=OH$) tragen. In einem weiteren Schritt können die restlichen oder ein Teil der restlichen Hydroxygruppen – wie beschrieben – zu Resten $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ modifiziert werden.

Die in dem erfindungsgemäßen wässrigen Mittel neben dem mindestens einen Silyl-Polyalkoxylat enthaltenen weiteren Komponenten sind nach ihrer Art und der eingesetzten Menge so auszuwählen, dass es zu keinen unerwünschten Wechselwirkungen mit dem Silyl-Polyalkoxylat kommt.

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

Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C_8 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C_8 - C_{20} -Alkansulfonate, C_8 - C_{18} -Monoalkylsulfate, C_8 - C_{18} -Alkylpolyglykoethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -di- C_8 - C_{18} -Alkylester. Weiterhin können auch C_8 - C_{18} - α -Olefinsulfonate, sulfonierte C_8 - C_{18} -Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C_8 - C_{22} -Carbonsäureamidethersulfate, C_8 - C_{18} -Alkylpolyglykoethercarboxylate, C_8 - C_{18} -N-Acyltauride, C_8 - C_{18} -N-Sarkosinate und C_8 - C_{18} -Alkylisethionate bzw. deren Mischungen verwendet werden. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure. Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie

Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Natrium-Fettalkylsulfate und -Fettalkyl+2EO-ethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen erwiesen.

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

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

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

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

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel als tensidische Komponenten jedoch nur ein oder mehrere Anionenside, vorzugsweise C₈-C₁₈-Alkylsulfate und/oder C₈-C₁₈-Alkylethersulfate, und/oder ein oder mehrere nichtionische Tenside, vorzugsweise C₈₋₁₈-Fettalkoholpolyglykolether mit 2 bis 8 EO und/oder C₈₋₁₀-Alkylpolyglucoside mit 1 bis 2 Glycosideinheiten.

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

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

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Wasser und/oder mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel. Als nichtwässrige Lösungsmittel kommen vorzugsweise solche Lösungsmittel in Betracht, welche in beliebigen Verhältnissen mit Wasser mischbar sind. Zu den nichtwässrigen Lösungsmitteln zählen beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine, Glycolether sowie deren Mischungen. Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch Ethanol als nichtwässriges Lösungsmittel eingesetzt.

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

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

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein Verdickungsmittel. Hierfür kommen grundsätzlich alle im Stand der Technik in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Viskositätsregulatoren in Betracht, wie beispielsweise organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonminerale wie

Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren). Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI-Bezeichnung gemäß International Dictionary of Cosmetic Ingredients der The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA): Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel[®], z.B. Polygel[®] DA, und von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich, z.B. Carbopol[®] 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol[®] 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol[®] 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS-Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculy[®] und Acusol[®] sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego[®] Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculy[®] 22, Aculy[®] 28, Aculy[®] 33 (vernetzt), Acusol[®] 810, Acusol[®] 823 und Acusol[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. BFGoodrich unter dem Handelsnamen Carbopol[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol[®] ETD 2623 und Carbopol[®] 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol[®] AQUA 30 (früher Carbopol[®] EX 473). Weitere Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Traganth, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat. Ein besonders bevorzugter Polysaccharidverdicker ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2-15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter den Handelsnamen Keltrol[®] und Kelzan[®] oder auch von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen Rhodopol[®] erhältlich ist. Als Verdickungsmittel können weiterhin Schichtsilikate eingesetzt werden.

Hierzu zählen beispielsweise die unter dem Handelsnamen Laponite[®] erhältlichen Magnesium- oder Natrium-Magnesium- Schichtsilikate der Firma Solvay Alkali, insbesondere das Laponite[®] RD oder auch Laponite[®] RDS, sowie die Magnesiumsilikate der Firma Süd-Chemie, vor allem das Optigel[®] SH. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel Xanthan Gum und Succinoglycan-Gum.

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

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

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

In einer weiteren, besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens eine Säure. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Es kann jedoch bevorzugt sein, wenn als Säure nicht Essigsäure eingesetzt wird. Daneben können aber auch die anorganischen Säuren Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure und Ameisensäure. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,2 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

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

Als derartige sonstige Bestandteile kommen beispielsweise Filmbildner, antimikrobielle Wirkstoffe, Builder, Korrosionsinhibitoren, Komplexbildner, Alkalien, Konservierungsmittel, Bleichmittel,

Enzyme sowie Duft- und Farbstoffe in Betracht. Insgesamt sollten in den Mitteln vorzugsweise nicht mehr als 30 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe enthalten sein, vorzugsweise 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%.

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

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

In den erfindungsgemäßen Mitteln können wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder eingesetzt werden. Dabei sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie in der Regel weniger dazu

tendieren, auf harten Oberflächen unlösliche Rückstände zu hinterlassen. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Citronensäure und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeolithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen.

Geeignete Korrosionsinhibitoren sind beispielsweise folgende gemäß INCI benannte Substanzen: Cyclohexylamine, Diammonium Phosphate, Dilithium Oxalate, Dimethylamino Methylpropanol, Dipotassium Oxalate, Dipotassium Phosphate, Disodium Phosphate, Disodium Pyrophosphate, Disodium Tetrapropenyl Succinate, Hexoxyethyl Diethylammonium, Phosphate, Nitromethane, Potassium Silicate, Sodium Aluminate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Molybdate, Sodium Nitrite, Sodium Oxalate, Sodium Silicate, Stearamidopropyl Dimethicone, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium Pyrophosphate, Triisopropanolamine.

Komplexbildner, auch Sequestriermittel genannt, sind Inhaltsstoffe, die Metallionen zu komplexieren und inaktivieren vermögen, um ihre nachteiligen Wirkungen auf die Stabilität oder das Aussehen der Mittel, beispielsweise Trübungen, zu verhindern. Einerseits ist es dabei wichtig, die mit zahlreichen Inhaltsstoffen inkompatiblen Calcium- und Magnesiumionen der Wasserhärte zu komplexieren. Die Komplexierung der Ionen von Schwermetallen wie Eisen oder Kupfer verzögert andererseits die oxidative Zersetzung der fertigen Mittel. Zudem unterstützen die Komplexbildner die Reinigungswirkung. Geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Komplexbildner: Aminotrimethylene, Phosphonsäure, Beta-Alanine Diacetic Acid, Calcium Disodium EDTA, Citric Acid, Cyclodextrin, Cyclohexanediamine Tetraacetic Acid, Diammonium Citrate, Diammonium EDTA, Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonic Acid, Dipotassium EDTA, Disodium Azacycloheptane Diphosphonate, Disodium EDTA, Disodium Pyrophosphate, EDTA, Etidronic Acid, Galactaric Acid, Gluconic Acid, Glucuronic Acid, HEDTA, Hydroxypropyl Cyclodextrin, Methyl Cyclodextrin, Pentapotassium Triphosphate, Pentasodium Aminotrimethylene Phosphonate, Pentasodium Ethylenediamine Tetramethylene Phosphonate, Pentasodium Pentetate, Pentasodium Triphosphate, Pentetic Acid, Phytic Acid, Potassium Citrate, Potassium EDTMP, Potassium Gluconate, Potassium Polyphosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Ribonic Acid, Sodium Chitosan Methylene Phosphonate, Sodium Citrate, Sodium Diethylenetriamine Pentamethylene Phosphonate, Sodium Dihydroxyethylglycinate, Sodium EDTMP, Sodium Gluceptate, Sodium Gluconate, Sodium Glycereth-1 Polyphosphate, Sodium Hexametaphosphate, Sodium Metaphosphate, Sodium Metasilicate, Sodium Phytate, Sodium Polydimethylglycinophenolsulfonate, Sodium Trimetaphosphate, TEA-EDTA, TEA-Polyphosphate, Tetrahydroxyethyl Ethylenediamine, Tetrahydroxypropyl Ethylenediamine, Tetrapotassium Etidronate, Tetrapotassium Pyrophosphate, Tetrasodium EDTA, Tetrasodium Etidronate, Tetrasodium Pyrophosphate, Tripotassium EDTA,

Trisodium Dicarboxymethyl Alaninate, Trisodium EDTA, Trisodium HEDTA, Trisodium NTA und Trisodium Phosphate.

In erfindungsgemäßen Mitteln können weiterhin Alkalien enthalten sein. Als Basen werden in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise solche aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere Natriumcarbonat oder Natriumhydroxid, eingesetzt. Daneben können aber auch Ammoniak und/oder Alkanolamine mit bis zu 9 C-Atomen im Molekül verwendet werden, vorzugsweise die Ethanolamine, insbesondere Monoethanolamin.

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

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

Das erfindungsgemäße Mittel kann auch Enzyme enthalten, vorzugsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen, Hydrolasen und/oder Cellulasen. Sie können dem Mittel in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln insbesondere Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. Alternativ können die Enzyme verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen, Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin können in enzymhaltigen Mitteln Enzymstabilisatoren vorhanden sein, um ein in einem erfindungsgemäßen Mittel enthaltenes Enzym vor Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische

Spaltung zu schützen. Als Enzymstabilisatoren sind, jeweils in Abhängigkeit vom verwendeten Enzym, insbesondere geeignet: Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester, vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa substituierte Phenylboronsäuren beziehungsweise deren Salze oder Ester; Peptidaldehyde (Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus), Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C12, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren; endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate; niedere aliphatische Alkohole und vor allem Polyole, beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit; sowie Reduktionsmittel und Antioxidantien wie Natriumsulfit und reduzierende Zucker. Weitere geeignete Stabilisatoren sind aus dem Stand der Technik bekannt. Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise die Kombination aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, die Kombination von Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren oder die Kombination von Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

Als weitere Inhaltsstoffe kann das erfindungsgemäße Mittel schließlich einen oder mehrere Duftstoffe und/oder ein oder mehrere Farbstoffe enthalten. Als Farbstoffe können dabei sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Farbstoffe verwendet werden, wobei einerseits die Kompatibilität mit weiteren Inhaltsstoffen, beispielsweise Bleichmitteln, zu beachten ist und andererseits der eingesetzte Farbstoff gegenüber den Oberflächen, insbesondere gegenüber WC-Keramik, auch bei längerem Einwirken nicht substantiv wirken sollte. Die Wahl des geeigneten Duftstoffs ist ebenfalls nur durch mögliche Wechselwirkungen mit den übrigen Reinigungsmittelkomponenten beschränkt.

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

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

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels, bei dem die einzelnen Bestandteile miteinander vermischt werden.

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

Dieses Verfahren kann als eigenständiges Behandlungsverfahren für die Oberfläche ausgeführt werden, beispielsweise um sie mit schmutzabweisenden Eigenschaften oder einer oder mehrerer

der sonstigen Eigenschaften auszustatten, welche die erfindungsgemäßen Mittel nach der Lehre der vorliegenden Erfindung bewirken. Dabei wird die Oberfläche mit einem erfindungsgemäßen Mittel in Kontakt gebracht.

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

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

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

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

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zum Schutz einer harten Oberfläche gegen Anschmutzungen und/oder zur leichteren Ablösung von Neuanschmutzungen von der Oberfläche, wobei es sich bei der/den Anschmutzung(en) insbesondere um Fäkalschmutz und/oder Biofilme und/oder Proteinbeläge handelt.

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

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur wasserabweisenden Ausrüstung einer harten Oberfläche und/oder zur Verkürzung der Trocknungszeit einer harten Oberfläche nach einer Beaufschlagung mit Wasser.

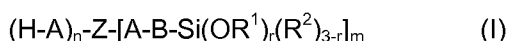
Aus reinigungstechnischen Gründen ist es einerseits günstiger, wenn Oberflächen hydrophile Eigenschaften aufweisen, da sich solche Oberflächen leicht mit üblichen Reinigungsflüssigkeiten

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

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen Mittels zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.

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

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung betrifft daher die Verwendung eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen $m+n$ Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

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

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

m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und $m+n$ einen Wert von 3 bis 100 aufweist,

zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.

Ausführungsbeispiele

A. Synthesebeispiele:

1. Herstellung eines sechsarmigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

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

2. Herstellung eines dreiarmligen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

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

3. Herstellung eines Gemischs enthaltend ein dreiarmliges sowie ein achtarmiges Triethoxysilyl-terminiertes Polyalkoxylat

Voranol 4053 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 209 g (16,9 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 20,9 mg (0,01%) Dibutylzinndilaureat und 30,3 g (1,0 Äquivalente) (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan langsam

zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt, bis die NCO-Band bei IR-Messung verschwunden war. Man erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist und eine Mischung aus einem 3-armigen sowie einem 8-armigen Polyalkoxylat in einem Verhältnis von ca. 20/80 darstellt, als eine farblose viskose Flüssigkeit.

B. Testmethoden und -ergebnisse:

1.2. Easy-to-Clean-Test mit IKW- Ballastschmutz:

IKW-Ballastschmutz wurde nach der Literatur SÖFW-Journal, 1998, 124, 1029, hergestellt. Die Testoberflächen wurden mit Ballastschmutz überschichtet und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Oberflächen mit fließendem Wasser abgespült. Die Menge und Verteilung der auf den Oberflächen verbleibenden Schmutzreste (weiße Fettschicht) wurde als Kriterium für den Easy-to-Clean-Effekt verwendet.

1.3. Easy-to-Clean-Test mit Schuhcremeschmutz:

Schuhcremeschmutz wurde wie folgt hergestellt: Eine Mischung aus schwarzer Schuhcreme (6,5 Gew.%), Mazola-Öl (3,5 Gew.%), Bratensauce (26 Gew.%) und Leitungswasser (64 Gew.%) wurde bei 100°C für 2 min gekocht. Anschließendes Rühren für 20 min und Abkühlen auf Raumtemperatur ergab den Schuhcremeschmutz. Die Testoberflächen wurden für 2 min in den Schuhcremeschmutz getaucht. Nach Herausnehmen wurden die Testoberflächen bei Raumtemperatur für 1 min getrocknet und anschließend mit fließendem Wasser abgespült. Die Menge und Verteilung der auf den Oberflächen verbleibenden Schmutzreste (weiße Fettschicht) wurden als Kriterien für den Easy-to-Clean-Effekt verwendet.

1.4. Easy-to-Clean-Test mit synthetischer Fäkalanschmutzung:

Es wurde eine synthetische Fäkalanschmutzung nach der Patenschrift DE 103 57 232 B3 hergestellt. Analog zu dem dort beschriebenen Testverfahren wurde die Fäkalanschmutzung unter Verwendung einer Metallschablone punktförmig (Durchmesser 10 mm) auf die Testoberflächen gleichmäßig aufgetragen und bei Raumtemperatur für 15 min getrocknet. Nach dem Trocknen wurden die Oberflächen in einer Labor-Spülanlage, welche den Spülvorgang einer WC-Spültoilette simuliert, mit gleichmäßig fließendem Wasser abgespült. Die Zeit (in Sekunden), die vom Beginn des Spülvorgangs bis zu dem Zeitpunkt vergeht, an dem die gelbbraunliche Fäkalanschmutzung vollständig von der Oberflächen entfernt war, sowie die Menge und Verteilung der auf Oberflächen verbleibenden Schmutzreste (weiße Fettschicht) wurden als Kriterien für den Easy-to-Clean-Effekt

verwendet. Zudem wurde auch berücksichtigt, ob die Oberflächen nach dem Abspülen wieder schnell trocken werden.

1.5. Antikalk-Test:

Zur Durchführung des Tests wurde ein Calcium-Magnesium-reiches Mineralwasser der Marke Contrex verwendet. Die Testoberflächen wurden in diesem Wasser bei Raumtemperatur für 24 Stunden eingetaucht. Nach Herausnehmen wurden die Testoberflächen an der Luft für 2 Stunden getrocknet und anschließend in dest. Wasser für 20 min eingetaucht. Nach Herausnehmen wurden die Testoberflächen an der Luft für weitere 2 Stunden getrocknet. Es folgte erst eine qualitative optische Bewertung, ob und mit welcher Menge an Kalk die Oberflächen bedeckt sind. Danach wurde eine quantitative Bestimmung der auf den Oberflächen abgelagerten Kalkmenge durchgeführt. Hierfür wurde der angelagerte Kalk mit verdünnter Salzsäure abgelöst und die Menge der Calcium- und Magnesium-Ionen in der erhaltenen wässrigen Lösung durch Titration (Standardmethode der Firma Metrohm) bestimmt. Die normierte Menge von Kalk (mg/cm^2) wurde als Kriterium für den Antikalk-Effekt verwendet.

1.6. Mikrobiologische Untersuchungen:

1.6.1 Biorepulsive Leistung im Adhäsionsversuch:

Die biorepulsive Leistung eines zu prüfenden Stoffs wurde in einem Adhäsionstest für Mikroorganismen mit den Organismen *Staphylococcus aureus* DSM799 und *Pseudomonas aeruginosa* DSM939 bestimmt. Dazu wurden die zu prüfenden Stoffe auf harte Oberflächen aufgebracht, welche Relevanz im Haushalt haben, wie z. B. Keramik, Kunststoff, Edelstahl und Glas. Prüfkörper vom Format 18x18 mm wurden zunächst mit sterilem und destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Die so vorbereiteten Prüfkörper wurden mit einer Keimsuspension überschichtet und für eine Stunde inkubiert. Anschließend wurden die Keimsuspensionen abgesaugt und die Prüfkörper zweimal gewaschen. Nach Überführen in sterile Prüfplatten wurden die Prüfkörper für *S. aureus* mit Nähragar überschichtet und anschließend für 48 Stunden bei 30 °C inkubiert. Für *P. aeruginosa* wurden die Prüfkörper in Puffer geschüttelt, anschließend mit Nähragar plus 10 % TZC überschichtet und anschließend für 24 Stunden bei 30 °C inkubiert. Die Schüttelflüssigkeit wurde über eine Membran filtriert und die Filter auf Caso-Agar für 24 Stunden bei 30 °C inkubiert. Das Ausmaß von Keimwachstum, das auf die Besiedelung der Prüfkörper mit Keimen schließen lässt, wird relativ zu einer unbehandelten Oberfläche angegeben, dabei wird die Keimbelastung des Kontroll-Prüfkörpers als 100 % gesetzt.

1.6.2. Anti-Biobelageigenschaften im Biofilm-Versuch:

Um längerfristige anwendungsnahe Aussagen über die Oberflächenwirksamkeit von Beschichtungen auf Keramik zu erhalten, wurden beschichtete Oberflächen (2x2cm) für 24 Stunden einem Biofilm-Wachstum ausgesetzt. Die Prüfkörper wurden in eine Mikrotiterplatte, bestehend aus 6 Kammern, gelegt. Dazu wurde ein Keimgemisch, bestehend aus *Dermacoccus nishinomiyaensis* DSMZ 20448, *Bradyrhizobium japonicum* DSMZ 1982 und *Xanthomonas campestris* DSMZ 1526, welches in wässrigen Umgebungen einen stabilen Biofilm bildet, in einer Keimzahl von 10⁶ KBE/ml hinzugefügt. Für den Biofilm-Versuch wurden die Keime in oben genannter Konzentration zusammen mit einem verdünnten Vollmedium (50fach mit DGHM-Wasser verdünntes TBY) in die Mikrotiterplatte gegeben, welches in der Form als miniaturisiertes Biofilmtestsystem verwendet wird. Es wurden von jedem Ansatz Zweifachbestimmungen durchgeführt, d.h. es wurden zwei Prüfkörper pro Ansatz untersucht. Die 6-well Platten wurden 24h bei 30°C und 60 upm geschüttelt. Nach den vorgegebenen Inkubationszeiten wurden pro Ansatz je 1ml zur Keimzahlbestimmung abgenommen, in Trypton-NaCl-Lösung verdünnt und auf Caso-Agar ausplattiert. Die resultierenden Platten wurden 24h bei 37°C bebrütet und danach ausgezählt. Die Prüfkörper wurden zum Trocknen bei Raumtemperatur aus den Mikrotiter-Kammern heraus genommen und anschließend mit je 6ml 0,01%iger SafraninO-Lösung für 15 Minuten angefärbt. Danach wurde die Färbelösung abgesaugt, und die Prüfkörper abgespült, um den nicht-gebundenen Farbstoff von den Prüfkörpern zu entfernen. Nach Trocknen wurden die gefärbten Prüfkörper bewertet.

1.6.3. Anwendungsnaher Labortest im WC-Reaktor:

Parallel zu 1.6.2. wurden die Prüfkörper in einem fast automatisch laufenden, anwendungsnahen WC-Reaktor untersucht, welcher von seinem Aufbau her die Funktion einer Toilette simuliert. Dieses System erlaubt es, Adhäsion und Biofilmbildung in einem Testsystem auf mehreren unterschiedlichen Oberflächen über einen kurzen sowie längeren Zeitraum (hier: Gesamtlaufzeit von zwei Tagen) zu untersuchen. Zudem handelt es im Gegensatz zum Mikrotiterplatten-System um ein dynamisches System, da laufend frisches Medium (TBY / DGHM-Wasser 1:50) über die Prüfkörper geleitet wird. Weiterhin fallen die Oberflächen phasenweise trocken und werden anschließend wieder mit Flüssigkeit überschichtet. Dieser Wechsel ähnelt sehr stark den Abläufen in einer Toilette, wo die Keramik-Oberflächen ebenfalls abwechselnd benetzt werden oder abtrocknen können. Die im Reaktor erzeugten Biofilme entsprechen hinsichtlich Stärke und Homogenität denen aus Mikrotiterplatten. Der Reaktor wurde zunächst mit 680ml Medium befüllt, mit dem unter 1.6.2 beschriebenen Keimgemisch angeimpft und über Nacht inkubiert, damit sich die Keimflora in dem System etablieren konnte. Wie in der realen Toilette erfolgte die Wasserspülung aus einem Vorratsgefäß durch das Öffnen eines Magnetventils, das wiederum über eine Zeitschaltuhr gesteuert wurde. Die Krümmung der Toilettenschüssel wurde durch Festklemmen der Prüfkörper mittels eines Adapters im Reaktorinnenraum nachgestellt. Pro

Spülgang wurde in der Regel ca. 600 mL Wasser verwendet. Am ersten und zweiten Tag nach der Inkubation wurde jeweils 15mal gespült, wobei der einzelne Spülgang 20 Minuten dauerte. Der ersten Prüfkörper wurden morgens am ersten Tag entnommen, nachdem noch keine bzw. wenige Spülungen vorlagen. Die zweite Entnahme erfolgte am Nachmittag nach den Spülungen, über Nacht war der Reaktor mit Medium gefüllt, ohne dass Spülungen erfolgten. Die Prüfkörper wurden nach Entnahme aus dem Reaktor bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit je 6ml 0,01%iger SafraninO-Lösung 15 Minuten angefärbt. Danach wurde die Färbelösung abgesaugt, Danach wurde die Färbelösung abgesaugt, und die Prüfkörper abgespült, um den nicht-gebundenen Farbstoff von den Prüfkörpern zu entfernen. Nach Trocknen wurden die gefärbten Prüfkörper eingescannt und mit Corel Draw Paint 9 ausgewertet. Um den Hintergrundwert, verursacht durch die Oberflächen der eingesetzten Substrate, vom Messwert abziehen zu können, wurden zusätzlich unbehandelte Oberflächen mitgescannt.

2. Herstellung von Formulierungen mit Silyl-Polyalkoxylaten:

2.1. Formulierung A:

Eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (4,8 Gew.-%), Wasser (2,4 Gew.-%) und Essigsäure (2,4 Gew.-%) in Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Anschließend wurde 1 Gewichtsteil dieser Mischung mit 20 Gewichtsteilen eines Mittels folgender Zusammensetzung vermengt:

C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	2,5 g
Milchsäure	2,0 g
Wasser	ad 100 g

2.2. Formulierung B:

Durch Vermischung der Komponenten wurde eine Formulierung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Silyl-Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 1	0,25 g
C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	2,5 g
Milchsäure	2,0 g
Wasser	ad 100 g

2.3. Formulierung C:

Durch Vermischung der Komponenten wurde eine Formulierung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Silyl-Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 1	0,25 g
C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	1,0 g

Fettalkohol-Ethoxylat	1,0 g
Ameisensäure	5,0 g
Wasser	ad 100 g

2.4. Formulierung D1:

Eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (2,50 Gew.-%), Tetraethoxysilan (5,00 Gew.-%), Wasser (3,75 Gew.-%) und Essigsäure (3,75 Gew.-%) in Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Anschließend wurde 1 Gewichtsteil dieser Mischung mit 5 Gewichtsteilen eines Mittels folgender Zusammensetzung vermengt:

C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	1,0 g
Fettalkohol-Ethoxylat	1,0 g
Ameisensäure	5,0 g
Wasser	ad 100 g

2.5. Formulierung D2:

Eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (2,50 Gew.-%), Tetraethoxysilan (15,00 Gew.-%), Wasser (3,75 Gew.-%) und Essigsäure (3,75 Gew.-%) in Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Anschließend wurde 1 Gewichtsteil dieser Mischung mit 5 Gewichtsteilen eines Mittels folgender Zusammensetzung vermengt:

C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	1,0 g
Fettalkohol-Ethoxylat	1,0 g
Ameisensäure	5,0 g
Wasser	ad 100 g

2.6. Formulierung D3:

Eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (2,50 Gew.-%), Tetraethoxysilan (5,00 Gew.-%), Wasser (3,75 Gew.-%) und Essigsäure (3,75 Gew.-%) in Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Anschließend wurde 1 Gewichtsteil dieser Mischung mit 5 Gewichtsteilen eines Mittels folgender Zusammensetzung vermengt:

C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	2,5 g
Milchsäure	2,0 g
Wasser	ad 100 g

2.7. Formulierung E:

Eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (2,0 Gew.-%), N-(Triethoxysilylpropyl)-O-polyethyleneoxid-urethan (4,0 Gew.-%), Wasser (1,0 Gew.-%) und Essigsäure (1,0 Gew.-%) in Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Anschließend wurde 1 Gewichtsteil dieser Mischung mit 10 Gewichtsteilen eines Mittels folgender Zusammensetzung vermengt:

C ₈₋₁₀ -Alkylpolyglykosid	1,0 g
Fettalkohol-Ethoxylat	1,0 g
Ameisensäure	5,0 g
Wasser	ad 100 g

3. Oberflächenbehandlung und Untersuchung der Oberflächen:

3.1. Schnelltrockeneffekte:

die in 2.1 hergestellte Formulierung A wurde auf eine gereinigte Kachel- oder Glasoberfläche gesprüht. Nach kurzzeitiger Einwirkung wurde die Oberfläche mit fließendem Wasser abgespült. Man erhielt auf dieser Weise eine Beschichtung, die hydrophil (Wasserkontaktwinkel ca. 40°) und gleichzeitig wasserentnetzend (geringe Hysterese) ist. Aufgrund dieser wasserentnetzenden Eigenschaft wird die Oberfläche sofort trocken, wenn man sie mit Wasser abspült.

3.2. Easy-to-Clean-Test mit IKW- Ballastschmutz:

die in 2.1 hergestellte Formulierung A wurde auf eine gereinigte schwarze Kachel- oder Glasoberfläche gesprüht. Nach kurzzeitiger Einwirkung wurde die Oberfläche mit fließendem Wasser abgespült. Der Easy-to-Clean-Test auf den hergestellten Oberflächen wurde nach dem Vorschrift 1.2 durchgeführt, als Referenz diente eine nicht behandelte Kachel- oder Glasoberfläche. Unter identischen Bedingungen ließ sich feststellen, dass der IKW-Ballastschmutz auf der hergestellten Beschichtung vollständig entfernt war, während auf der unbeschichteten Kachel- oder Glasoberfläche eine weiße fettartige Schicht zurückblieb.

3.3. Easy-to-Clean-Test mit Schuhcremeschmutz:

die in 2.1 hergestellte Formulierung A wurde auf eine gereinigte weiße Kachel- oder Glasoberfläche gesprüht. Nach kurzzeitiger Einwirkung wurde die Oberfläche mit fließendem Wasser abgespült. Der Easy-to-Clean-Test auf den hergestellten Oberflächen wurde nach dem Vorschrift 1.3 durchgeführt, als Referenz diente eine nicht behandelte Kachel- oder Glasoberfläche. Unter identischen Bedingungen ließ sich feststellen, dass der Schuhcremeschmutz auf der hergestellten Beschichtung vollständig entfernt war, während auf unbeschichteten Kachel- oder Glasoberflächen eine weiße fettartige Schicht zurückblieb.

3.4. Easy-to-Clean-Test mit synthetischen Fäkalanschmutzungen:

die in 2.4, 2.5 bzw. 2.7 hergestellten Formulierungen D1, D2 bzw. E wurden auf gereinigten Kacheloberflächen (Testkloakacheln von Firma Villeroy & Boch) gleichmäßig aufgetragen. Nach zehnminütiger Einwirkung wurde die Oberfläche mit fließendem Wasser abgespült. Der Easy-to-Clean-Test auf den hergestellten Oberflächen wurde nach der Vorschrift 1.4 durchgeführt, als Referenz diente eine nicht behandelte Kachel. Unter identischen Bedingungen ließ sich feststellen, dass die Fäkalanschmutzungen von den erfindungsgemäß behandelten Oberflächen im Vergleich mit der Referenz schneller und unter Hinterlassen von weniger Rückständen (weiße Fettschichten) entfernt wurden. Die Ergebnisse sind in unten Tabelle zusammengefasst.

Formulierung	Geschwindigkeit der Entfernung	Rückstände	Trocknungszeit
D1	+	+	+
D2	++	+	+
E	++	+	+

- ++ deutlich besser als Referenz,
- + besser als Referenz,
- kein Unterschied zur Referenz,

3.5. Antikalk-Test:

Ein gereinigter Objektträger (26 cm x 76 cm) wurde in die in 2.6 hergestellte Formulierung D3 eingetaucht. Nach kurzzeitiger Einwirkung wurde die Oberfläche mit fließendem Wasser abgespült. Man erhielt auf dieser Weise eine Beschichtung auf den beiden Seiten des Objektträgers. Der Antikalk-Test auf den hergestellten Oberflächen wurde nach der Vorschrift 1.5 durchgeführt, als Referenz diente ein nicht behandelter Objektträger. Unter identischen Bedingungen ließ sich feststellen, dass auf der hergestellten Beschichtung optisch kaum Kalkablagerung zu beobachten waren, während auf unbeschichteten Oberflächen eine deutliche weiße Schicht von Kalk bleibt. Weitere quantitative Bestimmung durch Titration ergab eine Reduktion der Kalkablagerung durch Verwendung der erfindungsgemäßen Formulierung um ca. 90%.

3.6. Mikrobiologische Untersuchungen:

3.6.1. Biorepulsive Leistung im Adhäsionsversuch: Es wurde zunächst geprüft, ob die erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate sowie ihre Formulierungen eine biozide Wirkung zeigen. Hierfür wurde eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (5,0 Gew.%), Wasser (2,5 Gew. %), Essigsäure (2,5 Gew. %) und Ethanol (ad 100 Gew.-%) als Probe

für die in 1.6.1 beschriebenen mikrobiologischen Untersuchungen eingesetzt. Als Referenz diente eine identische Mischung ohne Silyl-Polyalkoxylat. Die Ergebnisse zeigten, dass das Wachstum von Bakterien für die beiden Proben identisch war, d.h. daß die Silyl-Polyalkoxylate im Konzentrationsbereich von ca. 0,1 bis ca. 5 % keine Effekte auf das Wachstum von *S. aureus* und *P. aeruginosa* haben.

Desweiteren wurde nach der Vorschrift 1.6.1 ein Adhäsionstest von Bakterien auf Oberflächen durchgeführt, welche mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelt worden waren. Hierfür wurde zunächst eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (4,8 Gew.-%), Wasser (2,4 Gew.-%), Essigsäure (2,4 Gew.-%) in Ethanol (ad 100 Gew.-%) bei Raumtemperatur für 1 Tag gerührt. Anschließend wurde sie mit einem tensidhaltigen Mittel (bestehend aus: C₈₋₁₀-Alkylpolyglykosid 2,5 g, Milchsäure 2,0 g, Wasser ad 100 g) so weit verdünnt, bis eine Endkonzentration des Silyl-Polyalkoxylats von 0,3 Gew.-% erreicht war (Formulierung F1). Eine weitere Formulierung (Formulierung F2) wurde in analoger Weise hergestellt, wobei jedoch zusätzlich Tetraethoxysilan (auf Gewichtsbasis doppelte Menge wie Silyl-Polyalkoxylat) enthalten war. Deckgläser (20mm x 20mm) wurden in die jeweiligen Formulierung für 1 min eingetaucht, und anschließendes mit fließendem Wasser nachgespült. Als Referenz diente ein unbehandeltes Deckglas. Die Ergebnisse zeigten, dass beide erfindungsgemäßen Formulierungen gegen beide verwendeten Prüfkeime (*Staphylococcus aureus* und *Pseudomonas aeruginosa*) im Vergleich zur unbeschichteten Kontrolle eine vergleichbar starke und im Vergleich zur Referenz eine deutliche Adhäsionsverminderung auf Glas bewirkten. Dieses ist ein rein biorepulsiver Effekt, denn eine biozide Wirkung konnte nicht nachgewiesen werden. Die beste keimabweisende Wirkung zeigte die erfindungsgemäßen Formulierungen gegenüber den für WC- und Badhygiene praxisnahen Wasserkeim *P. aeruginosa*, wo im Vergleich zur Kontrolle eine über 50%ige Keimverminderung nachgewiesen werden konnte.

3.6.2. Anti-Biobelageigenschaften im Biofilm-Versuch:

Die Teste wurden nach der Vorschrift 1.6.2 durchgeführt. Es wurde die bereits unter 3.6.1 beschriebene Formulierung F1 eingesetzt. Die Keramikkacheln (25 mm x 25mm) wurden mit Ethanol gereinigt, anschließend getrocknet. Aus ca. 15 cm Entfernung wurde die Formulierung F1 auf die gereinigten Kachel aufgesprüht, 15 Minuten einwirken gelassen und anschließend mit Wasser abgespült. Nach 15 Minuten wurde die Prozedur wiederholt, so dass als Ergebnis 4fach, 5fach und 7fach besprühte Kacheln hergestellt wurden. Als Kontrollen dienten jeweils Kacheln, die nur mit dem tensidhaltigen Mittel (bestehend aus: C₈₋₁₀-Alkylpolyglykosid 2,5 g, Milchsäure 2,0 g, Wasser ad 100 g) besprüht wurden. Die Kacheln wurden dann zwei Stunden bei 60°C getrocknet und anschließend für die Teste eingesetzt. Die mit der Formulierung F1 behandelten Kacheln zeigten eine deutliche sichtbare Biofilmreduktion im Vergleich zur Kontrolle, wobei an den 7fach

besprühten Kacheln der Effekt am ausgeprägtesten war. Diese Effekte beruhten laut den kulturellen Analysen nicht auf einer bioziden Wirkung.

3.6.3. Anwendungsnaher Labortest im WC-Reaktor:

Die Tests wurden nach dem Vorschrift 1.6.3 durchgeführt. Hierfür wurden die Kacheln (25 mm x 25 mm) wie unter 3.6.2. beschrieben mit der dort verwendeten Formulierung F1 besprüht, wobei pro Kachel jeweils 6 Sprühstöße verwendet wurden. Als Kontrollen dienten jeweils Kacheln, die nur mit dem ebenfalls unter 3.6.2. beschriebenen tensidhaltigen Mittel besprüht wurden. Es wurde nach zunehmenden Spülschritten gefunden, dass durch die erfindungsgemäße Behandlung eine signifikante Verminderung der Adhäsion von Mikroorganismen an die Keramik erreicht werden konnte. Selbst nach zwei Tagen intensiver Abspülung wiesen die erfindungsgemäß ausgerüsteten Kacheln eine über 50%ige Verminderung der Biofilmbildung gegenüber der Kontrolle auf.

3.7. Vergleich von erfindungsgemäß bzw. nach dem Stand der Technik behandelter Oberflächen hinsichtlich Easy-to-Clean-Eigenschaften:

In Reinigungsbereichen werden häufig hydrophobe, insbesondere superhydrophobe Oberflächen zur Erzielung von Easy-to-Clean-Eigenschaften verwendet. Ein typisches Beispiel sind hydrophobe, regenwasserabweisende Formulierungen für Auto-Windschutzscheiben. In diesem Beispiel wurde eine hydrophobe Oberfläche mit einem Wasserkontaktwinkel von ca. 100°, hergestellt aus Perfluorosilan, mit einer erfindungsgemäß behandelten Oberfläche hinsichtlich ihrer Easy-to-Clean-Effekte verglichen. Hierfür wurden zunächst zwei Formulierungen hergestellt: Eine Mischung des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 (0,50 Gew.-%), Wasser (0,25 Gew.-%), Essigsäure (0,25 Gew.-%) und Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt (Formulierung G). Eine weitere Mischung, bestehend aus 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan (10 Gew.-%), Wasser (7,0 Gew.-%), Essigsäure (7,0 Gew.-%) und Ethanol (ad 100 Gew.-%) wurde bei Raumtemperatur für 1 Tage gerührt (Formulierung V). Die erfindungsgemäß beschichtete, hydrophile Oberfläche wurde durch Tauchen eines Objektträgers in die Formulierung G und anschließendes Abspülen mit fließendem Wasser hergestellt. Die Perfluorosilan-Beschichtungen wurden durch DipCoating (Zuggeschwindigkeit 50 mm/min.) auf Objektträger aus der Formulierung V und anschließendes Abspülen mit Ethanol und fließendem Wasser hergestellt. Als Referenz diente der unbehandelte Objektträger. Die Vergleiche erfolgten wie in 1.3 beschrieben (Schuhcremetest) bzw. durch Vergleich des Ablaufverhaltens von Tinte (Tintentest). Hierzu wurde die jeweilige Oberfläche in schwarze Tinte getaucht und anschließend langsam herausgezogen. Die Benetzbarkeit bzw. die flüssigkeitsabweisende Eigenschaft der Oberflächen wurden bewertet. Während die Tinte von den mit den Formulierungen G bzw. V behandelten Oberflächen gut ablief, wobei die erfindungsgemäß behandelte Oberfläche komplett frei von Tintenspuren geworden war, während auf der mit der Formulierung V behandelten

Oberfläche mehrere vereinzelte kleine Tintentröpfchen hängen blieben, war die Referenzoberfläche fast komplett mit Tinte bedeckt. Beim Schuhcremetest zeigten sich verbleibende Schmutzreste auf der Referenzoberfläche sowie auf der mit der Formulierung V behandelten Oberfläche, während die erfindungsgemäß behandelte Oberfläche frei von Schmutz war. Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäße Behandlung Oberflächen nicht nur wasserabweisend macht, sondern gleichzeitig auch die Ablagerung vom fetthaltigen Schmutz auf Oberflächen effizient verhindern kann.

3.8. Stabilitätsuntersuchung der hergestellten Formulierung:

Die in 2.1 hergestellte Formulierung wurde hinsichtlich ihres Aussehens (Trübenwerden, Niederschlag usw.) und ihrer Fähigkeit, die erfindungsgemäßen hydrophilen und wasserabweisenden Oberflächen zu erzeugen, unter realen Bedingungen (Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit) geprüft. Die Prüfung wurde mit einem Zeitabstand von einem Monat durchgeführt. Hierfür wurde die Formulierung wie oben beschrieben auf Kachel- und Glasoberflächen appliziert und die erhaltenen Oberflächen hinsichtlich ihrer Be- und Entnetzung mit Wasser bewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die Formulierung innerhalb des Prüfungszeitraums (ca. 1 Jahr) von Aussehen bis zu ihrer Wirkung nicht änderte, was darauf hindeutet, dass sie unter den angegebenen Bedingungen stabil ist.

3.9. Stabilitätsuntersuchungen:

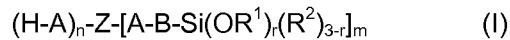
Die in 2.1 hergestellte Formulierung A wurde auf eine gereinigte Kachel- oder Glasoberfläche gesprüht. Nach kurzzeitiger Einwirkung wurde die Oberfläche mit fließendem Wasser abgespült. Man erhielt auf dieser Weise eine Beschichtung, die hydrophil (Wasserkontaktwinkel ca. 40°) und gleichzeitig wasserentnetzend (geringe Hysterese) ist. Die behandelte Kachel- oder Glasoberfläche wurde unter normalen Bedingungen (Raumtemperatur und normaler Luftfeuchtigkeit) gelagert und mit einem Zeitabstand von einem Monat hinsichtlich ihrer Be- und Entnetzung mit Wasser bewertet. Die Ergebnisse zeigten, dass keine Änderung hinsichtlich der Wasserbenetzbarkeit und des Wasserablaufverhaltens auf der Oberfläche innerhalb des Prüfungszeitraums (ca. 8 Monate) festgestellt werden konnte, was darauf hindeutet, dass die Beschichtung unter den angegebenen Bedingungen stabil ist.

3.10. Ergebnisse für unterschiedliche Silyl-Polyalkoxylate:

Mit den Silyl-Polyalkoxylaten aus den Synthesebeispielen 2 bzw. 3 wurden sowohl im Test mit IKW-Ballastschmutz (siehe 1.2.) als auch im Test mit Schuhcremeschmutz (siehe 1.3.) ähnliche Ergebnisse wie mit dem Silyl-Polyalkoxylat aus Synthesebeispiel 1 erzielt. Alle diese Stoffe zeigten sich in diesen Tests der Referenz deutlich bis sehr deutlich überlegen.

Patentansprüche:

1. Mittel zur Behandlung einer harten Oberfläche, insbesondere zur Reinigung und/oder zur schmutzabweisenden Behandlung einer harten Oberfläche, enthaltend
 - a) mindestens ein mehrarmiges Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

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

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

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

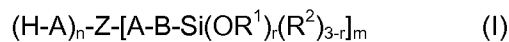
- b) mindestens ein Tensid,
 - c) Wasser und/oder mindestens ein nichtwässriges Lösungsmittel
 - d) gegebenenfalls weitere, mit den übrigen Bestandteilen des Mittels verträgliche übliche Inhaltsstoffe von Oberflächenbehandlungs- und/oder Reinigungsmitteln.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) ein Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 50000 aufweist.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) Z für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) n für 0, 1 oder 2 steht und m eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) A für $-(\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{O})_p-$ steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) B für eine Bindung oder für den Rest $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ steht.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl stehen.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel (I) r gleich 3 ist.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I) enthält.
10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sich die mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate in der Anzahl ihrer Arme unterscheiden.
11. Mittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch mindestens zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $n=0$ umfaßt, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $m=3$, $m=6$ und $m=8$.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate in einem Mengenverhältnis von 99:1 bis 1:99, vorzugsweise von 49:1 bis 1:49, und insbesondere von 9:1 bis 1:9 vorliegen.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein hydrolysisierbares Kieselsäurederivat enthält, vorzugsweise mindestens einen Ester der Orthokieselsäure, insbesondere mindestens ein Tetraalkoxysilan und besonders bevorzugt Tetraethoxysilan.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis von Silyl-Polyalkoxylat(en) zu Kieselsäurederivat(en) 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 50:50 bis 10:90, und insbesondere 40:60 bis 20:80 beträgt.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) in Mengen von 0,001 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0.01 bis

- 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe der nichtionischen Tenside.
17. Mittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyalkylenoxide, insbesondere alkoxylierte primäre Alkohole, wobei die Polyalkylenoxide auch endgruppenverschlossen sein können, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Aminoxide und Alkylpolyglykoside sowie deren Mischungen.
18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass es das mindestens eine Tensid in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
19. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtwässrige Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine, Glycolether sowie deren Mischungen.
20. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass es nichtwässrige Lösungsmittel in Mengen von 0,01 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 50 Gew.-%, und besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
21. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es Wasser in Mengen von 1 bis 98 Gew.-%, insbesondere 50 bis 95 Gew.-%, und besonders bevorzugt 80 bis 93 Gew.-% enthält, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
22. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Verdickungsmittel enthält.
23. Mittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdickungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Xanthan Gum und Succinoglycan-Gum sowie deren Mischungen.
24. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Viskosität von 1 bis 3000 mPas, vorzugsweise von 200 bis 1500 mPas und besonders bevorzugt von 400 bis 900 mPas aufweist (Brookfield Viskosimeter Rotovisco LV-DV II plus, Spindel 31, 20°C, 20 U/min).

25. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von weniger als 9 aufweist.
26. Mittel nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 0 bis 6, vorzugsweise von 1 bis 5 und besonders bevorzugt von 2 bis 4 aufweist.
27. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Säure enthält.
28. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Reinigungsmittel handelt.
29. Mittel nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Reinigungsmittel für Keramik, insbesondere für Sanitärkeramik, handelt.
30. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Bestandteile miteinander vermischt werden.
31. Verfahren zum Behandeln einer harten Oberfläche, bei dem die Oberfläche mit einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 30 in Kontakt gebracht wird.
32. Verfahren nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel auf der Oberfläche flächig verteilt wird und entweder nach einer Einwirkzeit von 1 Sekunde bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 bis 10 Minuten, abgespült oder aber trocknen gelassen wird.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass das In-Kontakt-Bringen bei einer Temperatur von 5 bis 50°C, insbesondere 15 bis 35°C erfolgt.
34. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Reinigungsverfahren handelt.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der harten Oberfläche um die Oberfläche von Keramik, Glas, Edelstahl oder Kunststoff handelt.
36. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zum Schutz einer harten Oberfläche gegen Anschmutzungen und/oder zur leichteren Ablösung von Neuanschmutzungen von der Oberfläche.

37. Verwendung nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der/den Anschmutzung(en) um Fäkalschmutz und/oder Biofilme und/oder Proteinbeläge handelt.
38. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur wasserabweisenden Ausrüstung einer harten Oberfläche und/oder zur Verkürzung der Trocknungszeit einer harten Oberfläche nach einer Beaufschlagung mit Wasser.
39. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 30 zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.
40. Verwendung eines mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylats der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

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

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

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

zur bakteriostatischen Ausrüstung einer harten Oberfläche.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D11/00 C11D3/37

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 245 667 A (PROCTER & GAMBLE) 2 October 2002 (2002-10-02) claims; examples -----	1-40
A	US 6 255 434 B1 (MCGRAW PHILIP W ET AL) 3 July 2001 (2001-07-03) example 4 -----	1-40
A	EP 0 679 653 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2 November 1995 (1995-11-02) page 6, line 54 - page 7, line 15; claims -----	1-40

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier 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

20 Februar 2008

Date of mailing of the international search report

04/03/2008

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

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063204

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1245667	A	02-10-2002	AT 307873 T	15-11-2005
			CA 2440516 A1	03-10-2002
			DE 60114361 D1	01-12-2005
			DE 60114361 T2	20-07-2006
			EG 23089 A	31-03-2004
			ES 2251454 T3	01-05-2006
			JP 2004532911 T	28-10-2004
			JP 2006233223 A	07-09-2006
			MX PA03008728 A	11-12-2003
			WO 02077146 A1	03-10-2002
			US 2002193270 A1	19-12-2002
			ZA 200306337 A	08-09-2004
US 6255434	B1	03-07-2001	US 6362140 B1	26-03-2002
			US 6448362 B1	10-09-2002
			US 6420320 B1	16-07-2002
			US 6423661 B1	23-07-2002
			US 6432865 B1	13-08-2002
EP 0679653	A	02-11-1995	DE 4415556 C1	01-06-1995
			US 5475127 A	12-12-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063204

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D11/00 C11D3/37

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D

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

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

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 245 667 A (PROCTER & GAMBLE) 2. Oktober 2002 (2002-10-02) Ansprüche; Beispiele -----	1-40
A	US 6 255 434 B1 (MCGRAW PHILIP W ET AL) 3. Juli 2001 (2001-07-03) Beispiel 4 -----	1-40
A	EP 0 679 653 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 2. November 1995 (1995-11-02) Seite 6, Zeile 54 - Seite 7, Zeile 15; Ansprüche -----	1-40

☐ 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

20. Februar 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/03/2008

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

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063204

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1245667	A	02-10-2002	AT	307873 T	15-11-2005
			CA	2440516 A1	03-10-2002
			DE	60114361 D1	01-12-2005
			DE	60114361 T2	20-07-2006
			EG	23089 A	31-03-2004
			ES	2251454 T3	01-05-2006
			JP	2004532911 T	28-10-2004
			JP	2006233223 A	07-09-2006
			MX	PA03008728 A	11-12-2003
			WO	02077146 A1	03-10-2002
			US	2002193270 A1	19-12-2002
			ZA	200306337 A	08-09-2004
US 6255434	B1	03-07-2001	US	6362140 B1	26-03-2002
			US	6448362 B1	10-09-2002
			US	6420320 B1	16-07-2002
			US	6423661 B1	23-07-2002
			US	6432865 B1	13-08-2002
EP 0679653	A	02-11-1995	DE	4415556 C1	01-06-1995
			US	5475127 A	12-12-1995