

(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
15. März 2007 (15.03.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/028571 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 17/00 (2006.01) *C11D 3/00* (2006.01)
C11D 3/38 (2006.01) *C11D 1/94* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/008639

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. September 2006 (05.09.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 042 603.4
7. September 2005 (07.09.2005) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SOLDANSKI, Heinz-Dieter** [DE/DE]; Neckarstr. 64, 45219 Essen (DE). **ADOMAT, Christel** [DE/DE]; Mühlenkamp 33, 40229 Düsseldorf (DE). **BUISKER, Detlef** [DE/DE]; Fischlaker Str. 33, 45239 Essen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, 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.

(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, 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

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



WO 2007/028571 A1

(54) Title: GENTLE HAND DISHWASH DETERGENT

(54) Bezeichnung: HAUTPFLEGENDES HANDGESCHIRRSPÜLMITTEL

(57) Abstract: Liquid aqueous cleaning products for hard surfaces, comprising a surfactant combination comprising at least one anionic surfactant and, if desired, one or more nonionic and/or amphoteric surfactants, may further comprise one or more actives with a beneficial effect on skin sensation, and can be used in particular for manual dishwashing.

(57) Zusammenfassung: Flüssige wässrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, die eine Tensidkombination enthaltend mindestens ein anionisches Tensid sowie gegebenenfalls ein oder mehrere nichtionische und/oder amphotere Tenside umfassen, können weiterhin ein oder mehrere das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe enthalten und insbesondere zum manuellen Geschirrspülen verwendet werden.

„Hautpflegendes Handgeschirrspülmittel“

Die Erfindung betrifft flüssige wässrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen mit einer Tensidkombination, die mindestens ein anionisches Tensid enthält, und einem oder mehreren das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffen, sowie die Verwendung dieses Mittels zur Reinigung harter Oberflächen und insbesondere zum manuellen Geschirrspülen.

In handelsüblichen Handgeschirrspülmitteln sind vielfach Tenside und andere Wirkstoffe enthalten, die die Haut austrocknen. Beim manuellen Geschirrspülen verspüren viele Verbraucher daher nach dem Spülvorgang ein unangenehmes Gefühl der Trockenheit und Rauigkeit an den Händen und müssen anschließend eine pflegende Feuchtigkeitscreme verwenden. Brennen, Jucken sowie Spannungszustände der Haut sind weitere unangenehme Begleiterscheinungen. Handgeschirrspülmittel mit hautschonenden Inhaltsstoffen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise DE 19749560 oder EP-B 912671. Es bestand jedoch weiterhin das Bedürfnis nach einem Handgeschirrspülmittel, welches der Haut beim Spülen eine zusätzliche Pflege über die Kompensation der austrocknenden Wirkung hinaus zuteil werden lässt. Gleichzeitig sollte jedoch eine gleichbleibend gute Reinigungsleistung, wie sie die fachüblich eingesetzten Tenside, insbesondere Aniontenside, bewirken, gewährleistet bleiben.

Es konnte nunmehr gefunden werden, dass der Zusatz bestimmter pflegender, hautaffiner Wirkstoffe eine sensorische Wirkung auslöst, die sich in Form glatterer Haut und geringerer Hauttrockenheit unmittelbar spüren lässt. Weitere positive Effekte für die Haut können durch den Zusatz von Wirkstoffen mit positiver biologischer Wirkung, beispielsweise Pflanzenextrakten oder Vitaminen, entstehen

Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung sind daher flüssige wässrige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Handgeschirrspülmittel, die eine Tensidkombination enthaltend mindestens ein anionisches Tensid sowie gegebenenfalls ein oder mehrere nichtionische und/oder amphotere Tenside umfassen und weiterhin ein oder mehrere das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel soll zur Reinigung harter Oberflächen und insbesondere zum manuellen Geschirrspülen eingesetzt werden. Ein weiterer Gegenstand dieser Anmeldung ist daher die Verwendung eines flüssigen wässrigen Mittels mit einer Tensidkombination, enthaltend mindestens ein anionisches Tensid sowie gegebenenfalls ein oder mehrere nichtionische und/oder amphotere Tenside, und weiterhin einem oder mehreren hautpflegenden Wirkstoffen zur Reinigung harter Oberflächen und insbesondere als Handgeschirrspülmittel.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlicher Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

Wann immer im folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient- (INCI-) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt. So genannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, Seventh Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101, 17th Street NW, Suite 300, Washington, DC 20036, U.S.A., herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise "Polymeric Ethers", und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise "Surfactants – Cleansing Agents", zu, die es wiederum näher erläutert. Auf diese wird nachfolgend gegebenenfalls ebenfalls Bezug genommen.

Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf das gesamte Mittel. Dabei beziehen sich diese prozentualen Mengenangaben auf Aktivgehalte.

Das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe

Erfindungsgemäß enthält das Mittel einen oder mehrere die Haut positiv beeinflussende Wirkstoffe. Darunter werden solche Rohstoffe verstanden, die einen sensorischen Effekt, also ein positives Hautgefühl, wie glattere Haut oder ein geringeres Trockenheitsgefühl der Haut bewirken, sowie Wirkstoffe mit positiven biologischen Effekten wie Hautberuhigung oder Hautschutz.

Als die Haut positiv beeinflussende Wirkstoffe im Sinne dieser Erfindung können beispielsweise beruhigende, lindernde, glättende, entzündungshemmende oder antioxidativ wirksame Pflanzenex-

trakte und Vitamine, aber auch Bisabolol, Allantoin, pflegende Wachsdispersionen, pflegende Polymere und weitere in kosmetischen Mitteln eingesetzte Pflege- und Konditioniermittel sowie Gemische dienen.

Die sensorischen, das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffe im Sinne dieser Erfindung, deren Wirkung zumeist schon recht kurzfristig und nach einer bis wenigen Anwendungen spürbar ist, lassen sich hauptsächlich in zwei Gruppen unterteilen, die der quaternären Polymere und die der hautaffinen rückfettenden Wirkstoffe. Bei den quaternären Polymeren kann es sich dabei um synthetische oder auch um natürliche bzw. modifizierte natürliche Polymere handeln. So können beispielsweise quaternisierte Proteinhydrolysate oder –Partialhydrolysate wie das unter dem Handelsnamen Gluadin[®] WQ von der Firma Cognis angebotene quaternisierte Weizenprotein-Hydrolysat (INCI Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein) zur Verbesserung des Hautgefühls eingesetzt werden. Als weitere quaternäres Polymere seien hier ein Acrylamid-Diallyldimethylammoniumchlorid-Copolymer (INCI: Polyquaternium-7), wie es z.B. von der Firma Cognis unter dem Handelsnamen Polyquart[®] 701/NA vertrieben wird, oder ein Copolymer aus Hydroxyethylcellulose- und Diallyldimethylammoniumchlorid-Einheiten (INCI: Polyquaternium-4), etwa Celquat[®] L-200 (National Starch), genannt. Auch weitere Copolymere, die aus mehreren Monomeren synthetisiert werden, sind geeignete Wirkstoffe, etwa das aus Untereinheiten von AMPS (2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure), MAPTAC (3-[Methacrylamidopropyl]trimethylammoniumchlorid), DMAPMA (N-[3-Dimethylamino]propyl-methacrylamid) und Acrylamid zusammengesetzte Copolymer (INCI Polyquaternium-43), das beispielsweise unter dem Handelsnamen Bozequat[®] 4000 von der Firma Clariant bezogen werden kann. Ein geeignetes quaternäres Polymer ist auch ein diquaternäres Polydimethylsiloxan, wie es beispielsweise von der Degussa unter dem Handelsnamen Tegopren[®] 6922 kommerziell erhältlich ist. Derivate der Hydroxyethylcellulose, beispielsweise hydrophobierte kationische Hydroxyethylcellulose, wie sie unter dem Handelsnamen Softcat Polymer[®] von Dow Amerchol erhältlich ist, oder auch die Reaktionsprodukte quaternärer Amoniumsalze der Hydroxyethylcellulose mit Trimethylammonium-substituierten Epoxiden (2-Hydroxyethylcellulose-2-[2-hydroxy-3-(trimethylammonio)propoxy]ethyl-2-hydroxy-3-(trimethylammonio)propyletherchlorid, INCI: Polyquaternium-10), beispielsweise unter den Handelsnamen Jellner[®] QH300 (Daicel) oder Ucare[®] Polymer (Dow Amerchol) erhältlich, sind ebenfalls geeignet. Zu den einsetzbaren modifizierten natürlichen Polymeren zählen weiterhin kationisch modifizierte Polysaccharide und insbesondere kationisch modifizierte Polygalactomannane. Hier ist insbesondere quaternisiertes Guarkernmehl (INCI Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride) zu nennen, das beispielsweise von der Firma Cognis unter dem Handelsnamen Cosmedia[®] Guar C 261 N oder von Hercules Aqualon unter dem Handelsnamen N-Hance[®] angeboten wird.

Unter den hautaffinen rückfettenden Wirkstoffen sind beispielsweise pflegende Wachsdispersionen zu nennen. Als solche können dabei alle in kosmetischen Präparaten zur Haut- und Haarpflege/-

konditionierung eingesetzten Wachsdispersionen verwendet werden. Stellvertretend sei hier die unter dem Handelsnamen Lamesoft[®] TM Benz von der Firma Cognis erhältliche Dispersion aus (INCI) Glycol Distearate, Coco-Glucoside, Glyceryl Oleate und Glyceryl Stearate genannt. Auch ein Gemisch aus Alkylpolyglycosid und Fettsäurepartialester des Glycerins, etwa das von der Firma Cognis feilgebotene Plantatex[®] LLE, ist erfindungsgemäß einsetzbar. Daneben können erfindungsgemäß auch weitere in kosmetischen Mitteln eingesetzte Pflege- und Konditioniermittel verwendet werden, so etwa das von Degussa unter dem Handelsnamen Amilan[®] GST 40 vertriebene Konditioniermittel, bei dem es sich um ein Gemisch aus einem C₁₂₋₁₄-Fettalkoholpolyglykoether mit 3 Ethylenoxid(EO)-Einheiten (INCI: Laureth-3) und einem Mischester aus Fettsäuren und Diacetylweinsäure mit Glycerin (INCI: DATEM, für Diacetyl Tartrate Ester of Monoglyceride) handelt. Weitere geeignete hautaffine rückfettende Wirkstoffe sind Gemische aus längerkettigen Alkoholen und Ethern, beispielsweise das unter dem Handelsnamen Cetiol[®] LDO von Cognis erhältliche Gemisch aus Dicaprylether und Laurylalkohol. Polymere wie das unter dem Handelsnamen Aristoflex[®] PEA/ PEA 70 von Clariant vertriebene Polypropylenterephthalat, oder langkettige Glykole, etwa das Polyglycol 35000S der Firma Clariant, ein Polyethylenglykol (INCI PEG-800), können ebenfalls im Sinne dieser Erfindung als sensorische Wirkstoffe eingesetzt werden. Auch Proteinhydrolysate oder Partialhydrolysate können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden, beispielsweise Collagen-Partialhydrolysate oder auch pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate sowie Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate. Ebenfalls geeignet sind Aminosäuren und Aminosäurederivate wie Kreatin, das z.B. unter dem Handelsnamen Tego[®] Cosmo C 100 von der Firma Degussa erhältlich ist, oder Betain, welches unter dem Handelsnamen Tego[®] Natural Betaine ebenfalls von der Firma Degussa feilgeboten wird.

Die sensorischen Wirkstoffe sind vorzugsweise in Mengen von insgesamt 0,01 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, vorhanden.

Neben einem oder mehreren sensorischen Wirkstoffen enthält das erfindungsgemäße Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich einen oder mehrere Wirkstoffe mit positiven biologischen Effekten. Zu diesen zählen beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitamine, aber auch Bisabolol, Allantoin oder auch A.H.A.-Komplexe.

Bevorzugt einzusetzende Pflanzenextrakte sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ringelblumenextrakt (*Calendula officinalis*), Grünteeextrakt, Mandelextrakt, Arnikaextrakt (*Arnica montana*), Hopfenextrakt (*Humulus lupulus*), Melissenextrakt (*Melissa officinalis*), Enzianextrakt (*Gentiana lutea*), Kamillenextrakt (*Matricaria chamomilla*), Hennaextrakt (*Lawsonia inermis*) sowie Gemische derselben. Dabei wirken Ringelblumen- und Grünteeextrakt vor allem antiinflammatorisch und vermögen die Haut zu beruhigen, der Mandelextrakt weist ebenfalls eine glättende und regenerierende Wirkung auf, beim Arnikaextrakt wird die entzündungshemmende

Wirkung genutzt, und die weiteren genannten Pflanzenextrakte vermögen die Haut allgemein zu beruhigen und zu schützen. Als weitere einsetzbare hautpflegende Extrakte sind beispielsweise Aloe Vera, Hamamelisextrakt oder auch Algenextrakte zu nennen. Ganz besonders bevorzugt sind jedoch die Extrakte der Ringelblume und des grünen Tees. Vorzugsweise werden die Pflanzenextrakte in Mengen von insgesamt 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Besonders bevorzugte Vitamine sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Vitamin A (Retinol), Vitamin B5 (Panthenol), Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin E (Tocopherol) sowie Gemische derselben. Die Vitamine A, C und E wirken dabei als Antioxidantien, Vitamin A und Vitamin E können weiterhin der Hautalterung entgegenwirken, und das Panthenol (Vitamin B5) weist eine antiinflammatorische und beruhigende Wirkung auf. Aber auch andere Vitamine, etwa die Vitamine B2 (Riboflavin) und B12 (Cobalamine) oder auch Vitamin H (Biotin), können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden jedoch Vitamin B5 und/oder Vitamin E eingesetzt. Erfindungsgemäß sind Vitamine vorzugsweise in Mengen von insgesamt 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-% vorhanden.

Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel enthält Tenside in einer Gesamtmenge von üblicherweise 8 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%.

Dabei sind vor allem Aniontenside enthalten, daneben können aber auch nichtionische und/oder amphotere Tenside vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Mittel so beispielsweise eine Tensidkombination aus Alkylethersulfat, sekundärem Alkylsulfonat und Betain enthalten, in weiteren bevorzugten Formen können beispielsweise Alkylpolyglykoside enthalten sein.

Die anionischen Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolamin in situ zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze.

Anionische Tenside

Geeignete anionische Tenside sind vor allem die Alkylethersulfate und sekundären Alkansulfonate. Daneben können aber auch aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignete anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel ${}^{-}\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}')\text{SO}_3{}^{-}$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax[®] Dry Hydrotrope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und fluorierte anionische Tenside, insbesondere perfluorierte Alkylsulfonate wie Ammonium-C_{9/10}-Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad[®] FC 120) und Perfluorooctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorad[®] FC 95). Das erfindungsgemäße Mittel kann Anionentenside in Mengen von 5 bis 60 Gew.-% enthalten.

Alkylethersulfate

Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, INCI Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade (n = 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 2 EO, wie Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+2EO-sulfat.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-%, insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

Alkylsulfonate

Die Alkylsulfonate (INCI Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 14 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die – sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alk-

oxylierten Alkoholen ableitenden – Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (n-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (i-Ethersulfonate) mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat (INCI Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere sek. Alkylsulfonate in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-%.

Alkylbenzolsulfonate

Weitere bevorzugte anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, kurz ABS, vor allem lineare Alkylbenzolsulfonate (LAS). Diese weisen üblicherweise am Benzolring neben einer Sulfonsäure- bzw. Sulfonatgruppe auch eine aliphatische geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte, acyclische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte, Alkylseitenkette mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 20, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen auf. Alkylbenzolsulfonate werden im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, insbesondere 4 bis 10 Gew.-% eingesetzt.

Alkylsulfate

Als Alkylsulfate (Fettalkoholsulfate, FAS) werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀₋₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alkylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Besonders bevorzugt sind dabei die C₁₀-C₁₆-Alkylsulfate, insbesondere die C₁₂₋₁₄-Alkylsulfate. Des Weiteren können auch Alkylsulfate mit ein- oder mehrfach verzweigten Alkylketten oder cyclischen Alkylresten eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere Alkylsulfate in Mengen von vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% enthalten.

Anionische Sulfobernsteinsäureten- side

Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäureten- side Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure HOOCCH(SO₃H)CH₂COOH, während

man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht.

Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

In den Sulfosuccinaten ist eine bzw. sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem bzw. zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind die Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder acyclischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxyierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelaurylpolyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als Tego[®] Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt) mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

In den Sulfosuccinamaten bzw. Sulfosuccinamiden bildet eine bzw. bilden beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem primären oder sekundären Amin, das einen oder zwei gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder acyclische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste.

Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, die im International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook näher beschrieben sind: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Diheptyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Diisobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosucci-

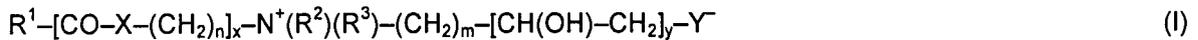
nate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinamate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate und Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium-C₁₆₋₁₈-alkoxypropylensulfosuccinamat.

Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenaside sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet[®] MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet[®] MO-84 R2W, Rewopol[®] SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet[®] MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapon[®] SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin[®] DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester (Texin[®] 128-P), insbesondere der mit der erfindungsgemäßen ternären Tensidkombination hinsichtlich des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens synergistisch zusammenwirkende Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester.

In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenaside ein oder mehrere Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und/oder Sulfosuccinamide, vorzugsweise Sulfosuccinate und/oder Sulfosuccinamate, insbesondere Sulfosuccinate, in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Amphotere Tenside**Betaine**

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,



in der

- R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 X NH, NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S,
 n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
 x 0 oder 1, vorzugsweise 1,
 R^2, R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
 m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
 y 0 oder 1 und
 Y COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel I mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Betaine sind die Alkylbetaine der Formel (Ia), die Alkylamidobetaine der Formel (Ib), die Sulfobetaine der Formel (Ic) und die Amidosulfobetaine der Formel (Id),



in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

Besonders bevorzugte Betaine sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Ia) und (Ib), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ib).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine,

Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypropyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Betaine in einer Menge von vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, insbesondere 4 bis 8 Gew.-%.

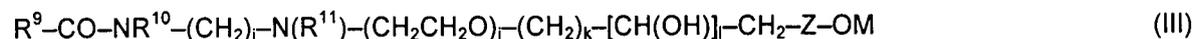
In einer bevorzugten Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Mittel eine Tensidkombination aus a) Alkylethersulfat, b) sekundärem Alkansulfonat und c) Betain enthalten, wobei die genannten Tenside vorzugsweise in einem Verhältnis a) : b) : c) von 5:2:1 bis 3:1:1 vorhanden sind.

Weitere Amphotenside

Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

Alkylamidoalkylamine

Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),



in der

R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,

k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,

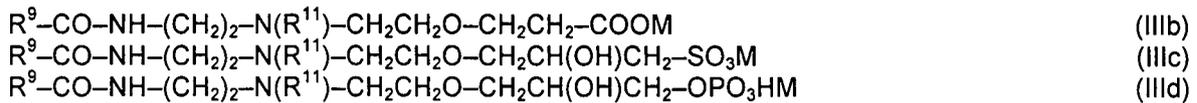
l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,

Z CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,





in denen R¹¹ und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Co-coamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Co-coamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallowamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (INCI Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der

R¹³ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,

R¹⁴ ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest, vorzugsweise H,

u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),



in der

R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und

M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VI),



in der

R^{16} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{17} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,

R^{18} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{18})COOH$, und

M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),



in der R^{13} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{19}CO$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{19}COOH$ tragen, wobei R^{19} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die

acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

Amphotensidkombinationen

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt.

Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain.

Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoterer Tensid aus der Gruppe umfassend Natriumcarboxyethylkokosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (INCI Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropylbetain.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von weniger als 8 Gew.-%.

Nichtionische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere nichtionische Tenside enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%.

Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxyate wie Polyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Alkylphenolpolyglykoether, endgruppenverschlossene Polyglykoether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanamide und Fettsäurepolyglykoether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

Fettalkoholpolyglykoether

Unter Fettalkoholpolyglykoethern sind erfindungsgemäß mit Ethylen- (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁₀₋₂₂-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise ethoxylierte C₁₀₋₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis

20, insbesondere von 1 bis 12, besonders bevorzugt von 1 bis 8, äußerst bevorzugt von 2 bis 5, beispielsweise C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO.

Aminoxide

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyl-dimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel II,



in der

R⁶ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe –CO–NH–(CH₂)_z– und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe –O–(CH₂)_z– an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, steht,

R⁷, R⁸ unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Ein bevorzugtes Aminoxid ist beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid).

Zuckertenside

Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glyceringlykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise C₁₋₂₂-Alkoholen oder Glykolen wie Ethylen- und/oder Propylenglykol, wobei die Zuckerhydroxygruppe auch Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolreste tragen kann. Die Ester sind die Reaktionsprodukte einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer Carbonsäure, insbesondere einer C₆₋₂₂-Fettsäure.

Zuckeramide

Besonders bevorzugte Zuckeramide genügen der Formel R'C(O)N(R'')[Z], in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Acylrest, mit 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 17, insbesondere 7 bis 15, besonders bevorzugt 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, R'' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Alkylrest, mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen C₁₋₅-Alkylrest, insbesondere einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl- oder n-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrest, d.h. einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

Alkylpolyglykoside

Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel RⁱO(AO)_a[G]_x, in der Rⁱ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 sowie AO für eine Alkylenoxygruppe, z.B. eine Ethylenoxy- oder Propylenoxygruppe, und a für den mittleren Alkoxylierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe (AO)_a auch verschiedene Alkylenoxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw. anders ausgeführt, handelt es sich bei den Al-

kylresten R^i der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^i kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^i aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Besonders bevorzugte APG sind nicht alkoxyliert ($a = 0$) und genügen Formel $RO[G]_x$, in der R wie zuvor für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest, vorzugsweise Glucoserest, und x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1,1 bis 3, insbesondere 1,2 bis 1,6, stehen. Dementsprechend bevorzugte Alkylpolyglykoside sind beispielsweise C_{8-10} - und ein C_{12-14} -Alkylpolyglucosid mit einem DP-Grad von 1,4 oder 1,5, insbesondere C_{8-10} - Alkyl-1,5-glucosid und C_{12-14} -Alkyl-1,4-glucosid.

Weitere Inhaltsstoffe

Wasserlösliche Salze

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche Salze enthalten, die beispielsweise zur Viskositätseinstellung dienen. Es kann sich dabei um anorganische und/oder organische Salze handeln, in einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel dabei mindestens ein anorganisches Salz.

Erfindungsgemäß einsetzbare anorganische Salze sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend farblose wasserlösliche Halogenide, Sulfate, Sulfite, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate und/oder Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Alu-

miniums und/oder der Übergangsmetalle; weiterhin sind Ammoniumsalze einsetzbar. Besonders bevorzugt sind dabei Halogenide und Sulfate der Alkalimetalle; vorzugsweise ist das anorganische Salz daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat sowie Gemische derselben.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Salzen handelt es sich insbesondere um farblose wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Aluminium- und/oder Übergangsmetallsalze der Carbonsäuren. Vorzugsweise sind die Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Formiat, Acetat, Propionat, Citrat, Malat, Tartrat, Succinat, Malonat, Oxalat, Lactat sowie Gemische derselben. Ein besonders bevorzugtes Salz ist dabei das als hautfreundlich bekannte Lactat, das sowohl der Austrocknung der Haut entgegenwirken als auch Hautreizungen vorbeugen kann und zusätzlich eine antibakterielle Wirksamkeit aufweist.

Lösungsmittel

Der Wassergehalt des erfindungsgemäß wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 85 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann in einer Ausführungsform vorteilhafterweise zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel frei von Lösungsmitteln.

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

Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C_{1-20} -Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_{2-15} -Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen $C-O-C$, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.

Bevorzugte Lösungsmittel sind die – gegebenenfalls einseitig mit einem C_{1-6} -Alkanol verethernten – C_{2-6} -Alkylenglykole und Poly- C_{2-3} -alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch die C_{1-6} -Alkohole, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol, insbesondere Ethanol.

Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl

Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentyldiol, Isopropyl Alcohol (iso-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (n-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind die einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten Poly-C₂₋₃-alkylenglykoether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).

Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol sowie Gemischen derselben.

Äußerst bevorzugte Lösungsmittel sind die C₂₋₃-Alkohole Ethanol, n-Propanol und/oder iso-Propanol, insbesondere Ethanol.

Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

Weitere Inhaltsstoffe

Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Inhaltsstoffe enthalten. Hierzu zählen beispielsweise weitere Tenside, Mikrokapseln, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung sowie weitere in Handgeschirrspülmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme sowie pH-Stellmittel.

Kationische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationentenside; INCI Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann

das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären Ammoniumverbindungen (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} -alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-n-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyl-dimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{18} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkyl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst anionensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf kationische Tenside verzichtet.

Mikrokapseln

In das erfindungsgemäße Mittel sollen das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe eingearbeitet werden, wobei neben sensorischen Wirkstoffen optional auch Wirkstoffe mit positiver biolo-

gischer Wirkung, etwa Pflanzenextrakte oder Vitamine, eingesetzt werden können. Insbesondere bei letzteren kann es durch Wechselwirkungen mit den übrigen Bestandteilen des erfindungsgemäßen Mittels bei längerer Lagerung zu Wirkungsverlusten, Verfärbungen oder Geruchsproblemen kommen. Daher kann es wünschenswert sein, diese oder auch andere empfindliche Wirkstoffe, etwa Parfums, bis zur Anwendung räumlich getrennt vom eigentlichen Mittel zu halten. Eine elegante Methode zur Einarbeitung solcher empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler oder flüchtiger Inhaltsstoffe besteht im Einsatz von Mikrokapseln, in denen diese Inhaltsstoffe lager- und transportstabil eingeschlossen sind und aus denen sie zur bzw. bei der Anwendung mechanisch, chemisch, thermisch oder enzymatisch freigesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist daher einer oder mehrere der das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffe ganz oder teilweise in Mikrokapseln eingearbeitet.

Mikrokapseln sind mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material (Wirkstoff) niederschlagen. Hierbei wird der Wirkstoff von einer festen Membran schalenartig umhüllt (Mikrokapsel im engeren Sinne) oder von einer Matrix eingeschlossen (Mikrosphäre oder Sphäre). Im folgenden wird für beide Varianten der Begriff Mikrokapsel im zusammenfassenden Sinne verwendet. Solche Kapseln sind meist mikroskopisch klein ($<50 \mu\text{m}$) und werden gelegentlich auch als Nanokapseln oder Nanosphären bezeichnet; sie lassen sich wie Pulver trocknen. Weiterhin können aber auch größere, mit dem bloßen Auge sichtbare Kapseln oder Perlen ($>0,5 \text{ mm}$), gefüllt mit Wirkstoffen, hergestellt werden. Diese bieten, in das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel eingearbeitet, einen zusätzlichen optischen Reiz, wenn die Kapseln im Mittel verteilt stabil suspendiert sind, was sich durch die Auswahl geeigneter Tenside und Verdickungsmittel und die Einstellung einer geeigneten Viskosität verwirklichen lässt.

Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Kapseln und Kapselmaterialien bzw. Sphären und Sphärenmaterialien einsetzen, wie z.B. Primasphere[®] (Chitosan und Agar oder Carboxymethylcellulose) und Primasponge[®] (Alginat, Chitosan, Agar) der Firma *Cognis*; Hallcrest Microcapsules[®] (Gelatine, Gummi Arabicum) der Firma *Hallcrest, Inc.* (US), Coletica Thalaspheeres[®] (maritimes Collagen) der Firma *Coletica* (FR), Lipotec Millicapseln[®] (Alginsäure, Agar-Agar) der Firma *Lipotec S.A.* (ES), Induchem Unispheres[®] (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose) und Unicerin[®] C30 (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose) der Firma *Induchem AG* (CH), Kobo Glycospheres (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide) und Softspheres[®] (modifiziertes Agar-Agar) der Firma *Kobo* (US) sowie Kuhs Probiol Nanospheres (Phospholipide) der Firma *Kuhs* (DE) und andere.

Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt eiförmig bzw. ellipsoid geformt oder insbesondere näherungsweise kugelförmig. Der Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach Wirkstoff und Anwendung zwischen 100 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 mm liegen. Der bevorzugte Durchmesser liegt im Bereich zwischen 0,1 mm und 7 mm, besonders bevorzugt sind Mikrokapseln mit einem Durchmesser zwischen 0,4 mm und 5 mm. Zur Verbesserung des Erscheinungsbildes können zudem Farbstoffe, Farbpigmente oder Perlglanzkomponenten beigemischt werden.

Die Freisetzung des Wirkstoffes aus den Mikrokapseln kann mechanisch sowohl durch Zerreiben der Mikrokapseln während des Reinigungsprozesses als auch durch Aufbrechen mittels einer geeigneten Dosiereinrichtung erfolgen. Weitere Möglichkeiten sind die Freisetzung des Wirkstoffes durch Veränderung der Temperatur (Einbringen in warme Spülflotte), durch Verschiebung des pH-Wertes, Veränderung des Elektrolytgehaltes, usw.

Werden Mikrokapseln eingesetzt, so beträgt ihr Gehalt üblicherweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 bis 3 Gew.-% und äußerst bevorzugt von 0,3 bis 2 Gew.-%, wobei das erfindungsgemäße Mittel ausschließlich gleichartige Mikrokapseln oder aber auch Mischungen verschiedenartiger Mikrokapseln enthalten kann.

Additive

Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Builder-substanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Als Additive geeignete Tenside sind bestimmte der vorstehend bereits beschriebenen amphoteren Tenside, weiteren anionischen Tenside, nichtionischen Tenside und kationischen Tenside, die an dieser Stelle wiederholt werden. Der Gehalt an tensidischen Additiven ist vorzugsweise so zu wählen, dass der Gesamttensidgehalt in den oben ausgeführten Mengenbereichen liegt.

Zu den nachfolgend genannten Additiven sind teilweise ein oder mehrere Handelsnamen in Klammern angegeben, unter denen das jeweilige gewerblich erhältlich ist.

Als Additive geeignete amphotere Tenside sind insbesondere Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric[®] TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (INCI Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego[®] Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric[®] AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric[®] AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI Sultaine; Rewoteric[®] AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-car-

boxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain Rewoteric® QAM 50).

Als Additive geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel $^-\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}')\text{SO}_3^-$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydro-trope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und die fluorierten anionischen Tenside Ammonium-C_{9/10}-Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120), Perfluorooctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorad® FC 95) sowie die Sulfobernsteinsäure-tenside Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO 84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester (Texin® 128 P).

Als Additive geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C₁₀-Dimethylaminoxid (Ammonyx® DO), C_{10/14}-Fettalkohol+1,2PO+6,4EO (Dehydol® 980), C_{12/14}-Fettalkohol+6EO (Dehydol® LS6), C₈-Fettalkohol+1,2PO+9EO (Dehydol® O10), C_{16/20}-Guerbetalkohol+8EO, n-butyl-verschlossen (Dehypon® G2084), Gemisch aus mehreren n-Butyl-verschlossenen Niotensiden und C_{8/10}-APG (Dehypon® Ke 2555), C_{8/10}-Fettalkohol+1PO+22EO-(2-hydroxydecyl)-ether (Dehypon® Ke 3447), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+4PO (Dehypon® LS 54 G), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+3PO, methylverschlossen (Dehypon® LS 531), C_{12/14}-Fettalkohol+10EO, n-Butyl-verschlossen (Dehypon® LS 104 L), C₁₁-Oxoalkohol+8EO (Genapol® UD 088), C₁₃-Oxoalkohol+8EO (Genapol® X 089), C_{13/15}-Fettalkohol-EO-Addukt, n-Butyl-verschlossen (Plurafac® LF 221) und alkoxylierter Fettalkohol (Tegotens® EC-11).

Als Additive geeignete kationische Tenside sind insbesondere mit anionischen Tensiden verträgliche kationische Tenside wie quartäre Ammonium-Verbindungen, beispielsweise Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan® CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (Sokalan® CP 10), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan® HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-7608) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878.

Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (Rewopol[®] CHT 12), Methylglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz (Trilon[®] ES 9964) und Acetophosphonsäure (Turpinal[®] SL).

Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Monawet[®] MO-84 R2W, Tegopren[®] 5843 und Tegopren[®] 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

Viskosität

Die für das erfindungsgemäße Mittel günstige Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 min⁻¹ – gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ Brookfield LV DV II und Spindel 31 – im Bereich von 10 bis 5000 mPa·s, vorzugsweise 50 bis 2000 mPa·s, insbesondere 500 bis 1500 mPa·s, besonders bevorzugt 600 bis 1000 mPa·s.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann – insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels – durch Verdickungsmittel erhöht und/oder – insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels – durch die enthaltenen wasserlöslichen anorganischen Salze sowie durch Lösungsmittel verringert werden.

Verdickungsmittel

Zur Verdickung kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich ein oder mehrere polymere Verdickungsmittel enthalten.

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, 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, Stärkephosphat-ester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2\text{-}15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der

Fa. Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol[®] erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver Keltrol[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol[®] RD (Readily Dispersable).

Ein weiteres bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das ebenfalls mikrobielle Heteropolysaccharid Gellan Gum, das unter aeroben Bedingungen beispielsweise von *Auromonas elodea* und vor allem von *Sphingomonas paucimobilis*-Stämmen gebildet wird. Gellan Gum kann beispielsweise unter dem Handelsnamen Kelcogel[®] in verschiedenen Qualitäten von der Firma Kelco bezogen werden.

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. 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).

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber 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 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn[®] und Acusol[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn[®] 33 (vernetzt), Acusol[®] 810 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[®] ETD2623 und Carbopol[®] 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol[®] AQUA 30 (früher Carbopol[®] EX 473).

Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel jedoch frei von polymeren Verdickungsmitteln.

Dicarbonsäure(salze)

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan[®] DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann – insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% – zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Daneben können noch ein oder mehrere weitere – insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen – übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina[®] AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane[®] der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide[®] BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme sowie pH-Stellmittel, in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein.

pH-Wert

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 4,5 bis 8, insbesondere 5 bis 6, bevorzugt ist.

Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chela-

toren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H₂O und Trikaliumcitrat·H₂O.

Herstellung

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside, Wirkstoffe und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengerührt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Anschließend wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt.

Verwendung

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr verwenden. Durch die enthaltenen Wirkstoffe wird dabei nicht nur das Spülgut von Ansammlungen befreit, sondern gleichzeitig eine pflegende Wirkung auf die Haut des Anwenders ausgeübt.

Zur Anwendung kann das erfindungsgemäße Mittel aus einer handelsüblichen Flasche zum Spülgut dosiert werden. Daneben kann das erfindungsgemäße Mittel auch in Form eines Schaums entweder direkt auf die zu reinigende Oberfläche oder auf einen Schwamm, ein Tuch, eine Bürste oder ein anderes, gegebenenfalls angefeuchtetes, Reinigungshilfsmittel aufgetragen werden. Zur Schaumerzeugung eignet sich in besonderer Weise ein manuell aktivierter Schaumspender, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühsender, selbst Druck aufbauende Sprühsender, Pumpsprühsender und Triggersprühsender, insbesondere Pumpschaumspender, wie sie beispielsweise von der Firma Airspray, der Firma Taplast, der Firma Keltec oder auch der Daiwa Can Company angeboten werden. Neben Triggerflaschen eignen sich auch Pumpsprühsender und Triggersprühsender mit einem Behälter aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat. Solche Triggerflaschen werden beispielsweise von der Firma Afa-Polytec angeboten. Der Sprühkopf ist vorzugsweise mit einer Schaumdüse ausgestattet. Daneben kann das Mittel auch unter Zusatz eines geeigneten Treibmittels (z.B. n-Butan, ein Propan/Butan-Gemisch, Kohlendioxid, Stickstoff oder ein CO₂/N₂-Gemisch) in eine entsprechende Aerosolsprühflasche gefüllt werden. Ein solcher Sprühsender ist jedoch weniger bevorzugt. Soll das Mittel als Schaum dosiert werden, so ist in jedem Fall eine geeignete Viskosität einzustellen, damit das Mittel durch den Sprühsender gefördert werden kann.

Beispiele

Das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel E1, welches sowohl ein sensorisch wirksames quaternäres Polymer als auch den biologisch wirksamen hautaffinen Wirkstoff D-Panthenol enthält, wurde formuliert und in der Wirksamkeit mit einem nicht erfindungsgemäßen Mittel V1 verglichen. Das Vergleichsbeispiel enthielt weder einen sensorischen Wirkstoff noch einen Wirkstoff mit positiven biologischen Effekten. Die Prüfung der sensorischen Eigenschaften ergab deutliche Vorteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. In der nachfolgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen wiedergegeben, wobei alle Mengenangaben in Gew.-% Aktivsubstanz, bezogen auf das gesamte Handgeschirrspülmittel, gemacht wurden.

Beispielhafte Zusammensetzungen:

	E1	V1
Natrium-C ₁₂₋₁₄ -Fettalkoholether(2EO)-sulfat	20,0	20,0
Natrium-C ₁₃₋₁₇ -Alkylsulfonat	5,0	5,0
Cocoamidopropylbetain	5,0	5,0
Ethanol	6,0	6,0
Natriumchlorid	1,5	1,5
Acrylamid-Diallyldimethylammoniumchlorid-Copolymer	1,0	0
D-Panthenol	0,5	0
Wasser	ad 100	ad 100

Die beiden Zusammensetzungen E1 und V1 wurden auf ihre sensorischen Eigenschaften geprüft. Dabei beurteilten zehn in der Wahrnehmung sensorischer Eigenschaften geschulte Probanden die Wirkung der Produkte auf das Hautgefühl. Die Applikation der Produkte erfolgte nacheinander jeweils im Vergleich (rechts/links) zweier Produkte an den Händen und den Unterarminnenseiten. Vorab wurden den Probanden die sensorischen Eigenschaften erläutert, die anschließend während des Tests abgefragt wurden.

Zur Durchführung des Tests wurden die Arme und Hände der Probanden mit 1 ml Texapon NSO, 12% AS, pH 6,5 (Natriumlaurylethersulfat, ein Aniontensid) kurz vorgewaschen. Die Arme wurden anschließend mit ca. 30°C warmen Wasser angefeuchtet und 1 ml eines Produktes, abgemessen mit einer Eppendorf-Pipette, wurde auf die Unterarminnenseiten der Probanden aufgebracht. Während einer 20 Sekunden andauernden Waschphase wurde die sensorische Eigenschaft Cremigkeit des Schaums abgefragt. 30 Minuten nach Abspülen des Produktes und Abtrocknen der Arme wurde der Parameter Hautglätte abgefragt. Danach wurde in gleicher Weise das andere Produkt angewendet und die Bewertungen der beiden Parameter miteinander verglichen. Die Bewertung des erfindungsgemäßen Produkts E1 im Vergleich mit dem Standardmuster V1 erfolgte auf einer Skala von +2 bis -2, wobei

+2	deutlich mehr
+1	etwas mehr
0	gleich
- 1	etwas weniger
- 2	deutlich weniger als das Standardmuster

bedeuten.

Das Ergebnis der Prüfung E1 im Vergleich mit V1 als Standardmuster war wie folgt:

	Cremigkeit des Schaums	Hautglätte nach 30 Minuten
Mittelwert (n = 10)	+ 1,4	+ 0,8
Standardabweichung	0,84	0,63

Selbstverständlich sind weitere Ausführungsmöglichkeiten, denen fachübliche Modifizierungen der Zusammensetzung zugrunde liegen, ebenfalls vom Gegenstand der Erfindung umfasst, auch wenn sie hier nicht beispielhaft aufgeführt sind, und insofern auch durch die nachfolgenden Patentansprüche erfasst.

Patentansprüche

1. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Handgeschirrspülmittel, umfassend eine Tensidkombination enthaltend mindestens ein anionisches Tensid sowie gegebenenfalls ein oder mehrere nichtionische und/oder amphotere Tenside, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel weiterhin ein oder mehrere das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe enthält.
2. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ein oder mehreren das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffe vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe der sensorischen Wirkstoffe.
3. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als weitere das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe auch einen oder mehrere Wirkstoffe mit positiven biologischen Effekten enthält.
4. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die sensorischen Wirkstoffe vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend quaternäre Polymere und hautaffine rückfettende Wirkstoffe sowie Gemische derselben.
5. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die sensorischen Wirkstoffe in Mengen von 0,01 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, enthalten sind.
6. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Wirkstoffe mit positiven biologischen Effekten vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Pflanzenextrakte und Vitamine sowie Gemische derselben.
7. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pflanzenextrakte vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Ringelblumenextrakt, Grünteeextrakt, Mandelextrakt, Arnikaextrakt, Hopfenextrakt, Melissenextrakt, Enzianextrakt, Kamillenextrakt, Hennaextrakt sowie Gemische derselben.
8. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet dass es einen oder mehrere Pflanzenextrakte vorzugsweise in Mengen von insgesamt 0 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% enthält.
9. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Vitamine vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Vitamin A (Retinol),

Vitamin B5 (Panthenol), Vitamin C (Ascorbinsäure), Vitamin E (Tocopherol), Vitamin H (Biotin) sowie Gemische derselben.

10. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere Vitamine vorzugsweise in Mengen von insgesamt 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% enthält.
11. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aniontensid vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Alkylsulfate, Alkylethersulfate, sekundäre Alkansulfonate, Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenide, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.
12. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Aniontensid ein Alkylethersulfat und/oder ein Alkylsulfat und/oder ein sekundäres Alkansulfonat und/oder ein Alkylbenzolsulfonat enthalten ist.
13. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylethersulfat vorzugsweise ein C₈₋₁₈-Alkylethersulfat, besonders bevorzugt ein C₁₀₋₁₆-Alkylethersulfat und ganz besonders bevorzugt ein C₁₂₋₁₄-Alkylethersulfat ist, welches 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 Ethylenoxid (EO)- und/oder Propylenoxid (PO)-Einheiten aufweist.
14. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das sekundäre Alkansulfonat vorzugsweise einen Alkylrest mit 6 bis 22, besonders bevorzugt 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und ganz besonders bevorzugt 14 bis 17 Kohlenstoffatomen besitzt.
15. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es 5 bis 60 Gew.-% Aniontenside enthält.
16. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es 0 bis 15 Gew.-% amphotere Tenside, vorzugsweise Betaintenside enthält.
17. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es 0 bis 15 Gew.-% nichtionische Tenside, vorzugsweise Alkylpolyglykoside, enthält.

18. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche anorganische und/oder organische Salze enthält.
19. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere Lösungsmittel enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol sowie Gemische derselben.
20. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass einer oder mehrere der das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffe ganz oder teilweise in Mikrokapseln eingearbeitet sind.
21. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein oder mehrere weitere Komponenten enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Tenside, Additive, Verdickungsmittel, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlganzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel sowie Gemische derselben.
22. Verwendung eines flüssigen wässrigen Reinigungsmittels gemäß einem der vorstehenden Ansprüche zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zum manuellen Geschirrspülen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/008639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D17/00 C11D3/38 C11D3/37 C11D3/00 C11D1/94

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.
X	WO 03/054125 A (HENKEL KGAA [DE]; MEINE GEORG [DE]; GIESEN BRIGITTE [DE]; MAKEDONSKI R) 3 July 2003 (2003-07-03) page 9, line 7 - line 16; claims 1-7,11,12,14,20; examples E1-E6	1-3,6-22
X	WO 00/71658 A (PROCTER & GAMBLE [US]; KASTURI CHANDRIKA [US]; SCHAFFER MICHAEL GAYLE []) 30 November 2000 (2000-11-30) claims 1,2,26,27; examples 20,21,29-N-P,40,41	1,2,4,5, 11-19, 21,22
	----- -/--	

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

13 November 2006

Date of mailing of the international search report

08/12/2006

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

LOISELET-TAISNE, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/008639

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 200549 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-483217 XP002406935 -& JP 2005 179438 A (LION CORP) 7 July 2005 (2005-07-07) abstract -----	1-8, 11-14, 16, 18, 19, 21, 22
X	US 2005/019293 A1 (SURIANO DAVID F [US] ET AL) 27 January 2005 (2005-01-27)	1, 3, 5-19, 21, 22
Y	paragraph [0057]; claim 1; example 1 -----	1-19, 21, 22
X	US 2004/101505 A1 (PAYNE RICHARD KEVIN [US] ET AL) 27 May 2004 (2004-05-27)	1, 2, 4, 5, 11-18, 21, 22
Y	paragraphs [0057], [0058], [0068] - [0072]; claim 1; table 6 -----	1-19, 21, 22
X	WO 2005/037242 A (HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH [DE]; BOUCHARD EDITH [DE]; GODDINGER DI) 28 April 2005 (2005-04-28) pages 71-72; claims 1-7 page 15, paragraph 2 - page 18, last line page 31, paragraph 3 - page 34, paragraph 1 -----	1-19, 21, 22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/008639

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03054125	A	03-07-2003	AU 2002349056 A1	09-07-2003
			DE 10162649 A1	10-07-2003
WO 0071658	A	30-11-2000	AU 5444100 A	12-12-2000
			BR 0011549 A	26-02-2002
			CA 2372894 A1	30-11-2000
			EP 1180132 A1	20-02-2002
			JP 2003500525 T	07-01-2003
			MX PA01012189 A	30-07-2002
JP 2005179438	A	07-07-2005	NONE	
US 2005019293	A1	27-01-2005	NONE	
US 2004101505	A1	27-05-2004	AU 2003303060 A1	09-07-2004
			BR 0316442 A	11-10-2005
			CA 2506804 A1	01-07-2004
			CN 1738590 A	22-02-2006
			EP 1562545 A1	17-08-2005
			KR 20050085087 A	29-08-2005
			MX PA05005352 A	03-08-2005
			WO 2004054537 A1	01-07-2004
WO 2005037242	A	28-04-2005	DE 10348680 A1	12-05-2005
			EP 1675564 A1	05-07-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/008639

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D17/00 C11D3/38 C11D3/37 C11D3/00 C11D1/94		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes 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.
X	WO 03/054125 A (HENKEL KGAA [DE]; MEINE GEORG [DE]; GIESEN BRIGITTE [DE]; MAKEDONSKI R) 3. Juli 2003 (2003-07-03) Seite 9, Zeile 7 - Zeile 16; Ansprüche 1-7,11,12,14,20; Beispiele E1-E6 -----	1-3,6-22
X	WO 00/71658 A (PROCTER & GAMBLE [US]; KASTURI CHANDRIKA [US]; SCHAFFER MICHAEL GAYLE []) 30. November 2000 (2000-11-30) Ansprüche 1,2,26,27; Beispiele 20,21,29-N-P,40,41 ----- -/--	1,2,4,5,11-19,21,22
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche 13. November 2006		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 08/12/2006
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 LOISELET-TAISNE, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/008639

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 200549 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2005-483217 XP002406935 -& JP 2005 179438 A (LION CORP) 7. Juli 2005 (2005-07-07) Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	<p>1-8, 11-14, 16,18, 19,21,22</p>
X	<p>US 2005/019293 A1 (SURIANO DAVID F [US] ET AL) 27. Januar 2005 (2005-01-27)</p>	<p>1,3, 5-19,21, 22</p>
Y	<p>Absatz [0057]; Anspruch 1; Beispiel 1</p> <p>-----</p>	<p>1-19,21, 22</p>
X	<p>US 2004/101505 A1 (PAYNE RICHARD KEVIN [US] ET AL) 27. Mai 2004 (2004-05-27)</p>	<p>1,2,4,5, 11-18, 21,22</p>
Y	<p>Absätze [0057], [0058], [0068] - [0072]; Anspruch 1; Tabelle 6</p> <p>-----</p>	<p>1-19,21, 22</p>
X	<p>WO 2005/037242 A (HANS SCHWARZKOPF & HENKEL GMBH [DE]; BOUCHARD EDITH [DE]; GODDINGER DI) 28. April 2005 (2005-04-28) Seiten 71-72; Ansprüche 1-7 Seite 15, Absatz 2 - Seite 18, letzte Zeile Seite 31, Absatz 3 - Seite 34, Absatz 1</p> <p>-----</p>	<p>1-19,21, 22</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/008639

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03054125	A	03-07-2003	AU	2002349056 A1	09-07-2003
			DE	10162649 A1	10-07-2003
WO 0071658	A	30-11-2000	AU	5444100 A	12-12-2000
			BR	0011549 A	26-02-2002
			CA	2372894 A1	30-11-2000
			EP	1180132 A1	20-02-2002
			JP	2003500525 T	07-01-2003
			MX	PA01012189 A	30-07-2002
JP 2005179438	A	07-07-2005	KEINE		
US 2005019293	A1	27-01-2005	KEINE		
US 2004101505	A1	27-05-2004	AU	2003303060 A1	09-07-2004
			BR	0316442 A	11-10-2005
			CA	2506804 A1	01-07-2004
			CN	1738590 A	22-02-2006
			EP	1562545 A1	17-08-2005
			KR	20050085087 A	29-08-2005
			MX	PA05005352 A	03-08-2005
WO	2004054537 A1	01-07-2004			
WO 2005037242	A	28-04-2005	DE	10348680 A1	12-05-2005
			EP	1675564 A1	05-07-2006