

(11) **EP 4 574 953 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 25.06.2025 Patentblatt 2025/26

(21) Anmeldenummer: 24216047.1

(22) Anmeldetag: 28.11.2024

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C11D 3/22 (2006.01)
C11D 1/94 (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01)
C11D 1/02 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

C11D 3/222; C11D 1/90; C11D 1/94; C11D 3/046; C11D 3/1293; C11D 3/2086; C11D 17/0013;

C11D 17/003; C11D 1/02

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

Benannte Erstreckungsstaaten:

BA

Benannte Validierungsstaaten:

GE KH MA MD TN

(30) Priorität: 20.12.2023 DE 102023213066

(71) Anmelder: Henkel AG & Co. KGaA

40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

 Schymitzek, Tatiana 47799 Krefeld (DE)

Heidbrink, Elke
 51375 Leverkusen (DE)

 Spitz, Astrid 47441 Moers (DE)

 Raschke, Ines 40764 Langenfeld (DE)

(54) STABILE REINIGUNGSMITTEL MIT HYDROGELPARTIKELN UND POLYSACCHARID VERDICKUNGSMITTEL

(57) Handgeschirrspülmittelzusammensetzung umfassend wenigstens ein Tensid; und Partikel aus einem natürlichen Material, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel in eine Hydrogelmatrix eingebettet sind; und die Zusammensetzung ein Polysacharid Verdickungsmittel umfasst.

EP 4 574 953 A1

Beschreibung

10

20

30

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die wenigstens ein Tensid, sowie wenigstens ein natürliches Material mit geringer Dichte bei gleichzeitig ausreichender Härte aufweist.

[0002] Die Reinigung insbesondere von harten Oberflächen, wie beispielsweise Böden oder auch Geschirr, stellt eine besondere Herausforderung dar, und zwar insbesondere dann, wenn hartnäckiger Schmutz auf diesen Oberflächen vorhanden ist. Reinigungsmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel, bedürfen zusätzlich zu der Reinigungsleistung durch tensidische und chemische Komponenten auch einer weiteren Leistungskomponente, die durch physikalische Wirkung entsteht, nämlich der Abrasivwirkung.

[0003] So beschreibt WO 2005/010138 A1 eine Zusammensetzung, die beispielsweise ein Pulver von Aprikosenkernen aufweist. Dieses ist zur Reinigung von harten Oberflächen als auch der menschlichen Haut geeignet. Unterschiedliche Abrasiva sind auch in US 4,457,856 A offenbart. Partikel von Schalen von Pistaziennüssen sind in Reinigungsmitteln enthalten, wie sie in EP 2 573 157 A1 beschrieben sind. Die gleichen abrasiven Partikel werden auch in WO 2013/043620 A1 beschrieben. Kunststoffe, harte Wachse oder Keramikteilchen werden beispielsweise in WO 2004/035720 A1 als abrasive Teilchen beschrieben.

[0004] Die bisher vorgeschlagenen Lösungen weisen jedoch Nachteile auf. Kunststoffpartikel werden üblicherweise aus Erdöl hergestellt und sind somit weder nachhaltig noch gut bioabbaubar. Hieraus entstehender Mikrokunststoff kann sich in der Umwelt anreichern. Die langfristigen Auswirkungen hierzu sind nicht geklärt. Zudem sind diese Partikel häufig rund. Je runder die Partikel sind, desto schlechter ist deren Abrasivwirkung.

[0005] Bekannt sind auch bioabbaubare Kunststoffe. Diese sind in der Regel jedoch nur unter bestimmten Bedingungen, wie einem hohen Druck oder einer hohen Temperatur bioabbaubar. Diese entsprechen jedoch nicht dem haushaltsüblichen Abwasserweg.

[0006] Die bei dem im Stand der Technik vorgeschlagenen natürlichen Produkte, wie Schalen oder Kerne von Obst, sind aus Umweltaspekten bevorzugt. Sie weisen jedoch üblicherweise eine geringe Härte auf, sodass die Reinigungswirkung, die hier zusätzlich erreicht werden soll, gering ist. Abrasivstoffe wie Bimsstein können hingegen Kratzer auf dem Geschirr verursachen.

[0007] Die EP 3 559 191 B1 beschreibt Zusammensetzungen, welche Partikel in einer Hydrogelmatrix verwenden, um eine gute Reinigungsleistung zu erzielen ohne Kratzer auf dem Geschirr zu verursachen. Diese speziellen Hydrogelpartikel müssen allerdings in der Zusammensetzung stabilisiert werden. In der EP 3 559 191 B1 wird ein Polyacrylat Verdickungsmittel eingesetzt, welches allerdings nicht unter allen Bedingungen eine zufriedenstellende Stabilisierungswirkung für die Hydrogelpartikel ermöglicht. Insbesondere ist die Variationsbreite der Zusammensetzung wegen der unzureichenden kolloidalen Stabilisierung eingeschränkt. So hat sich insbesondere gezeigt, dass die Zusammensetzung aus dem Stand der Technik bei sauren pH-Werten instabil und trüb wird. Eine hinreichende kolloidalen Stabilisierung auch außerhalb eines eng begrenzten neutralen pH-Bereichs ist allerdings erwünscht, um breite Einsatzmöglichkeiten von Konservierungsmitteln zu ermöglichen.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Zusammensetzung, die eine gute Reinigungsleistung erzielt ohne Kratzer auf dem Geschirr zu verursachen und Hydrogelpartikel stabilisiert.

[0009] Gelöst wird die Aufgabe durch eine Handgeschirrspülmittelzusammensetzung umfassend wenigstens ein Tensid; und

Partikel aus einem natürlichen Material, wobei die Partikel in eine Hydrogelmatrix eingebettet sind; und die Zusammensetzung ein Polysacharid Verdickungsmittel umfasst.

[0010] Geeignete Polysaccharide als Verdicker sind beziehungsweise Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan,
Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, zum Beispiel 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, zum
 Beispiel Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose beziehungsweise
ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethymethylcellulose oder Celluloseacetat.

[0011] Ein bevorzugtes Polymer ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von 2 bis 15×10^6 produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter den Handelsnamen *Keltrof*® und *Kelzan*® oder auch von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen *Rhodopol*® erhältlich ist.

[0012] Ein weiteres bevorzugtes Polymer ist das ebenfalls mikrobielle Heteropolysaccharid Gellan Gum, das unter aeroben Bedingungen beispielsweise von Auromonas elodea und vor allem von Sphingomonas paucimobilis- Stämmen

2

40

gebildet wird. Gellan Gum kann beispielsweise unter dem Handelsnamen *Kelcogel*® in verschiedenen Qualitäten von der Firma *Kelco* bezogen werden.

[0013] Die Auswahl des Verdickungsmittels erfolgt immer auch mit der Maßgabe, dass der weitgehend transparente optische Eindruck erhalten bleiben soll, das heißt Eintrübungen durch das Verdickungsmittels sind weitgehend zu vermeiden Der Gehalt an Verdickungsmittel beträgt üblicherweise zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 3 Gew.-%, beispielsweise zwischen 0,5 und 1 Gew.-% oder zwischen 2 und 3 Gew.-%. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Mittel wird wesentlich über den Gehalt an Verdickungsmittel eingestellt beziehungsweise gesteuert, wobei die erforderlichen Mengen von Verdicker zu Verdicker unterschiedlich sein können. Auch die verwendete Tensidzusammensetzung spielt in der Mengenwahl eine Rolle.

10 **[0014]** Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung beschrieben, wobei das Polysacharid Verdickungsmittel Xanthan-Gum umfasst.

[0015] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung beschrieben, wobei die Zusammensetzung einen pH-Wert von höchstens 6, bevorzugt von höchstens 5.

[0016] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der pH-Wert vorzugsweise gewählt in den Grenzen 2,3 bis 6,8, weiter bevorzugt 2,8 bis 6,2, weiter bevorzugt 3,4 bis 5,6, weiter bevorzugt 3,9 bis 5,1, insbesondere 4,2 bis 4,8.

[0017] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung beschrieben, wobei die Zusammensetzung ein Kaliumsalz umfasst.

[0018] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung beschrieben, wobei das Kaliumsalz in einer Menge von wenigstens 0,05 Gew.-%, bevorzugt von wenigstens 0,1 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten ist. [0019] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung beschrieben, wobei das Kaliumsalz in

20

30

einer Menge von wenigstens 0,05 Gew.-% bis 10 Gew-%, bevorzugt von wenigstens 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten ist.

[0020] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Zusammensetzung beschrieben, wobei das Kaliumsalz Kaliumacetat ist.

[0021] Überlicherweise werden in Reinigungsmitteln Isothiazolinon-basierte Konservierungsmittel verwendet. Es gibt jedoch einige potenzielle Nachteile und Bedenken im Zusammenhang mit Isothiazolinon-basierten Konservierungsmitteln. Isothiazolinone können allergische Reaktionen auslösen, insbesondere bei empfindlichen Personen. Es wurden Fälle von Hautreizungen, Ekzemen und allergischen Kontaktdermatitiden im Zusammenhang mit der Verwendung von Produkten, die Isothiazolinone enthalten, gemeldet. Langfristige Exposition gegenüber Isothiazolinonen kann möglicherweise zu Sensibilisierung führen, was bedeutet, dass Menschen im Laufe der Zeit empfindlicher gegenüber diesen Chemikalien werden können. Dies erhöht das Risiko von allergischen Reaktionen. In dieser Hinsicht geeigneter ist Natrium Benzoat. Dies erfordert allerdings, dass die Zusammensetzung auf einen sauren pH-Wert eingestellt wird.

[0022] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird daher die Zusammensetzung beschrieben, wobei die Zusammensetzung Natriumbenzoat als Konservierungsmittel umfasst.

[0023] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ferner die Zusammensetzung beschrieben, wobei die Zusammensetzung frei ist von Isothiazolinon-basierten Konservierungsmitteln.

[0024] Durch den Einsatz eines natürlichen Materials als Partikel kann die Verwendung von Kunststoffen vermieden werden. Gleichzeitig wird durch die Hydrogelhülle verhindert, dass empfindliche Materialien, wie beispielsweise Oberflächen aus Glas, wie sie beispielsweise in einem Ceranfeld vorkommen, zerkratzt werden. Auch bei der manuellen Reinigung beispielsweise von Trinkgläsern erfolgt keine Beschädigung des Materials.

[0025] Gleichzeitig weist das erfindungsgemäße Material bevorzugt eine spezifische Dichte von 1 bis 4, auf. Durch diese gegenüber im Stand der Technik beschriebenen Materialien geringe Dichte ist eine gute Dispergierung der Materialien in der Zusammensetzung möglich. Die geringe spezifische Dichte ermöglicht insbesondere bei flüssigen Zusammensetzungen ein attraktives optisches Erscheinungsbild. Zudem kann das natürliche Material gleichmäßig verteilt und stabil eingebracht werden. Hierdurch wird sichergestellt, dass bei einer beliebigen Dosierung der Zusammensetzung eine ausreichende gleichbleibende Menge an natürlichem Material, welches den Abrasivstoff vorliegend darstellt, eingesetzt wird. "Abrasivstoff" und "natürliches Material" werden in der vorliegenden Anmeldung synonym verwendet

[0026] Vorzugsweise weisen die Abrasivstoffe eine Teilchengröße im Bereich von 0,1 μm bis 50.000 μm, insbesondere von 0,1 μm bis 40.000 μm, vorzugsweise vom 0,5 μm bis 25.000 μm, insbesondere von 1 μm bis 10.000 μm oder von 10.000 μm oder weniger, vorzugsweise von 5 μm bis 5.000 μm oder von 10 μm bis 1.000 μm auf. Abrasivstoffe mit einer entsprechenden Teilchengröße werden vom Verbraucher einerseits optisch wahrgenommen. Gerade bei Handgeschirrspülmitteln ist dies von Verbrauchern von Interesse. Diese Teilchengröße ist jedoch auch besonders geeignet hartnäckige Verschmutzungen zu entfernen. Größere Teilchen würden bei Druck zerbrechen. Zudem können diese nicht unter die Ränder von Schmutz gelangen, und diesen so von den Oberflächen ablösen.

[0027] Natürliche Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Materialien, die auf natürlich vorkommenden Rohstoffen basieren. Natürlich vorkommende Rohstoffe sind dabei solche, die natürlichen Ursprungs sind, also in der Natur ursprünglich vorkommen. Die natürlichen Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei nach-

haltig und vergrößern nicht den ökologischen Fußabdruck. Dabei wird unter dem ökologischem Fußabdruck die Fläche auf der Erde verstanden, die notwendig ist, den Lebensstil und Lebensstandard eines Menschen dauerhaft zu ermöglichen. Dies schließt Flächen ein, die zur Produktion von Kleidung und Nahrung oder zur Bereitstellung von Energie benötigt werden, aber auch zur Entsorgung von Müll. Eine physikalische Nachbereitung ist erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen. Bevorzugt ist das natürliche Material, ein anorganisches Material, welches insbesondere biologisch neutral und frei von Schwermetallen ist, beziehungsweise diese Schwermetalle nicht mobilisierbar sind.

[0028] Vorzugsweise ist das natürliche Material ein geblähtes Mineral oder ein geblähtes Glas eines natürlichen Ursprungs. Natürlichen Ursprungs bedeutet dabei, dass das Mineral beziehungsweise Glas an sich in der Natur ursprünglich vorkommen kann. Dieses wird im Anschluss daran gebläht, wodurch das Material mit der entsprechenden Dichte und Mohshärte erhalten wird. Besonders bevorzugt ist das natürliche Material ein geblähtes vulkanisches Glas. Insbesondere ist das vulkanische Glas Obsidian, welches in geblähter Form als Perlit bezeichnet wird. Perlit enthält üblicherweise einen Restanteil von Wasser von etwa 2 % und weist eine Wärmeleitfähigkeit λ von 0,040 bis 0,070 W/mK auf. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit wird Perlit üblicherweise als Baumaterial zur Wärmedämmung ebenso wie als Brandschutzmittel eingesetzt.

10

20

30

50

[0029] Das natürliche Material weist vorzugsweise keine runde Form auf. Bestimmt man einen Partikelformfaktor, der das Seitenverhältnis von Partikeln zueinander definiert, so würde ein Wert von 1 für eine perfekte runde Form und ein Wert von 0 für eine Linearform stehen. Erfindungsgemäß weist der Abrasivstoff vorzugsweise einen Partikelformfaktor von 0,1 bis 0,97, insbesondere von 0,15 bis 0,9, insbesondere von 0,20 bis 0,80, vorzugsweise von 0,3 bis 0,70 oder bis 0,60 auf, insbesondere Werte von 0,30 oder 0,40 bis 0,50 sind bevorzugt. Partikel mit einem Partikelformfaktor von 1 würden kaum abrasive Wirkung aufweisen. Eine vollständige lineare Form würde hingegen nicht stabil sein, da entsprechende Stäbchen beim ausüben von Druck zerstört werden könnten.

[0030] Die Zusammensetzung weist das wenigstens eine natürliche Material in einem Anteil von 0,02 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 30 Gew.-% oder bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-% oder bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% auf. Dabei kann die Zusammensetzung ein natürliches Material oder Mischungen unterschiedlicher natürlicher Materialien aufweisen. Bevorzugt weist sie ein natürliches Material als Abrasivstoff auf.

[0031] Der Anteil des natürlichen Materials in der Zusammensetzung ist dabei Abhängig davon, um was es sich bei der Zusammensetzung handelt. Die Zusammensetzung kann ein Wasch- oder Reinigungsmittel für harte Oberflächen oder menschlicher Haut sein. Insbesondere ist sie ein Wasch- oder Reinigungsmittel für harte Oberflächen, bevorzugt ein Wasch- oder Reinigungsmittel zur manuellen Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere ein Reinigungsmittel zur manuellen Reinigung von Geschirr, als ein Handgeschirrspülmittel. In diesem Fall beträgt der Anteil an Abrasivstoff vorzugsweise 0,03 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Es ist jedoch auch möglich, dass die Zusammensetzung ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen wie beispielsweise eine Scheuermilch ist. In diesem Fall beträgt der Anteil an Abrasivstoffen vorzugsweise 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

[0032] In einer besonderen Ausführungsform umfasst der wenigstens eine Abrasivstoff Bimsstein, welcher auch als Bims bezeichnet wird. Bims oder Bimsstein ist ein poröses glasiges Vulkangestein, dessen Dichte aufgrund der zahlreichen Poren, die einen wesentlichen Teil des Volumens ausmachen, kleiner ist als die von Wasser, was bedeutet, dass Bims in Wasser schwimmt. Bevorzugt bestehen die Partikel aus Bimsstein.

[0033] In einer weiteren ganz besonderen Ausführungsform umfassen die Partikel ein Citrat-Salz, wie Natrium-Citrat oder Kalium-Citrat. Bevorzugt besteht der wenigstens eine Abrasivstoff aus dem Citrat-Salz. Die Citratpartikel erlauben eine gute Einbettung in die Hydrogelhülle und es wird verhindert, dass empfindliche Materialien, wie beispielsweise Oberflächen aus Glas, wie sie beispielsweise in einem Ceranfeld vorkommen, zerkratzt werden. Auch bei der manuellen Reinigung beispielsweise von Trinkgläsern erfolgt bei Verwendung von Citratpartikeln keine Beschädigung des Materials.

[0034] Es wurde festgestellt, dass Bimsstein sehr gute Abrasiveigenschaften aufweist und als Naturstoff eine hohe Umweltverträglichkeit aufweist. Ferner dient Bimsstein durch seine hohe Porosität als ausgezeichneter Träger für Duftstoffe und Farbstoffe.

[0035] Die Partikel mit der Hydrogelmatrix werden auch als "beads" bezeichnet, wobei das Hydrogel eine Matrix für die Abrasivstoffpartikel bildet. Dadurch, dass das die Abrasivstoffe in Hydrogelpartikeln eingebettet vorliegen, können die Abrasivstoffpartikel gut dispergiert werden. Es findet bei mechanischer Einwirkung, z.B. Reibung beim Wischen bei Verwendung als Reinigungsmittel, ein Auf

[0036] Bevorzugt umfasst die Hydrogelmartrix der Partikel, in die die Abrasivstoffpartikel eingelagert sind, Carrageenan und/oder Agar. Weiter bevorzugt umfasst die Martrix Carrageenan und/oder Agar in einer Menge von >80 Gew.-% bezogen auf die Masse der Beads, also der Partikel einschließlich der Hülle.

[0037] Dabei umfasst die Zusammensetzung das Polyacrylsäurepolymer in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 4 Gew.-%, und bevorzugt 1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, und weiter bevorzugt 1,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%,

[0038] In einer besonderen Ausführungsform weist der wenigstens eine Abrasivstoff ein vulkanisches Glas, insbesondere Bimsstein, auf bzw. besteht hieraus. Es wurde festgestellt, dass Bimsstein sehr gute Abrasiveigenschaften und als Naturstoff eine hohe Umweltverträglichkeit aufweist. Ferner dient Bimsstein durch seine hohe Porosität als Träger für

Duftstoffe und Farbstoffe. Allerdings schwimmt Bimsstein wegen seiner hohen Porosität und geringen Dichte in wässrigen Lösungen nachteiligerweise an der Oberfläche, was insbesondere der Verwendung als Reinigungsmittel entgegensteht. [0039] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist das wenigstens eine Tensid in einem Anteil von 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% auf. Gemeint ist somit der Gesamttensidgehalt. Wenigstens ein Tensid im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass die Zusammensetzung ein Tensid oder Mischungen mehrerer unterschiedlicher Tenside, wie beispielsweise anionischer Tenside (Aniontensid) und nichtionischer Tenside und amphoterer Tenside aufweisen kann. Besonders bevorzugt weist die Zusammensetzung ein Aniontensid und ein nichtionisches Tensid und ein amphoteres Tensid auf, insbesondere wenigstens ein Aniontensid, wenigstens ein nichtionisches Tensid und wenigstens ein amphoteres Tensid.

[0040] Anionische Tenside gemäß der Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate und Ligninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendbar sind Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

10

20

30

45

50

[0041] Die Alkylethersulfate, Alkyl- und/oder Arylsulfonate und/oder Alkylsulfate sowie die weiteren anionische Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Dibeziehungsweise Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Afkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- beziehungsweise 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.

[0042] Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, *INCI* Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierreaktionen 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, das heißt 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 0,30 bis 20, insbesondere 0,30 bis 10, besonders bevorzugt 0,30 bis 5). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 0,30 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 0,30 bis 2 EO, beispielsweise 0,50 EO, 1,0 EO, 1,3 EO und/oder 2,0 EO wie Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+0,5EO-sulfat, Na-C₁₂₋₄₄-Fettalkohol+1,0EO-sulfat und/oder Mg-C₁₁₋₁₄-Fettalkohol+1,0EO-sulfat.

[0043] Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von üblicherweise 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere mehr als 6 bis 26 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%, äußerst bevorzugt 10 bis 16 Gew.-% enthalten.

[0044] Die Alkylsulfonate (*INCI* Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen gerad-kettigen 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 13 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

[0045] Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die - sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alkoxylierten 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.
[0046] 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).

[0047] Bevorzugt eingesetzte Arylsulfonate sind Alkylbenzolsulfonate, wobei die Alkylreste verzweigte und unverzweigte Ketten mit C_1 - C_{20} , bevorzugt C_2 - C_{18} , besonders bevorzugt C_6 - C_{16} und am meisten bevorzugt C_8 - C_{12} darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele sind hierbei LAS und/oder Cumolsulfonat.

[0048] Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere Alkyl- und/oder Arylsulfonate in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis weniger als 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis weniger als 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% enthalten.

[0049] In der vorliegenden Erfindung können auch Alkylsulfate wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate eingesetzt werden. Geeignete Alkylsulfate sind Sulfate gesättigter und ungesättigter Fettalkohole mit C_6 - C_{22} , bevorzugt C_{10} - C_{18} und besonders bevorzugt von C_{11} - C_{16} . Besonders geeignete Alkylsulfate sind solche mit nativem C-Schnitt $C_{12-14-16}$ und/oder petrochemischem C-Schnitt C_{12-13} , C_{14} - C_{15} im Bereich von 0 bis 15 %, bevorzugt 0-10%, besonders bevorzugt 0 bis 8 %.

[0050] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside 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.-%.

[0051] Geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere aliphatische Sulfate wie Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansul-fonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

[0052] Geeignete weitere anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel ${}^{-}O_3S(C_6H_3R)$ $O(C_6H_3R')SO_3^-$, 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 C_{16}^- 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 Perfluoroctansulfonsäure-KaliumSalz (Fluorad® FC 95).

10

20

30

50

[0053] Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside 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. Eine ausführliche Beschreibung dieser bekannten Aniontenside liefern A. Domsch und B. Irrgang in Anionic surfactants: organic chemistry (edited by H. W. Stache; Surfactant science series; volume 56; ISBN 0-82479394-3; Marcel Dekker, Inc., New York 1996, S. 501-549).

[0054] Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Dibeziehungsweise Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- beziehungsweise Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

[0055] In den Sulfosuccinaten ist eine beziehungsweise sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem beziehungsweise 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 Alkoxylierungsgrad 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-EOsulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als $Tego^{@}$ Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt) mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

[0056] In den Sulfosuccinamaten beziehungsweise Sulfosuccinamiden bildet eine beziehungsweise bilden beide Carboxyl-gruppen 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.

[0057] 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, Disodium Sulfosuccinate, Disodium Sulfosuccinate, Disodium Sulfosuccinate, Disodium Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium

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 PEG-4 Cocoamido 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 Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallow Sulfosuccinate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 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.

[0058] Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenside sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-diisobutylester (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 (Sulfo-succinat 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 Mono-Na-sulfobernsteinsäure-dioctylester.

[0059] In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenside 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.-%.

[0060] Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren beziehungsweise Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

[0061] Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% enthalten.

[0062] Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (*INCI* Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,

$$R^{1}-[CO-X-(CH_{2})_{n}]_{x}-N^{+}(R^{2})(R^{3})-(CH_{2})_{m}-[CH(OH)-CH_{2}]_{v}-Y^{-}$$
 (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,

40 X NH, NR⁴ mit dem C₁₋₄-Alkylrest R⁴, O oder S,

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

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

R², R³ unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, gegebenenfalls hydroxysubstituiert wie zum Beispiel ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,

y 0 oder 1 und

10

20

30

35

50

55

Y COO, SO₃, OPO(OR⁵)O oder P(O)(OR⁵)O, wobei R⁵ ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest

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

[0063] Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (la), die Alkylamidobetaine der Formel (lb), die Sulfobetaine der Formel (lc) und die Amidosulfobetaine der Formel (ld),

$$R^{1}-N^{+}(CH_{3})_{2}-CH_{2}COO^{-}$$
 (Ia)

 R^{1} -CO-NH-(CH₂)₃-N+(CH₃)₂-CH₂COO- (Ib)

 $R^1+N^+(CH_3)_2-CH_2CH(OH)CH_2SO_3^-$ (Ic)

$$R^{1}CO-NH-(CH_{2})_{3}-N^{+}(CH_{3})_{2}-CH_{2}CH(OH)CH_{2}SO_{3}^{-}$$
 (Id)

in denen R¹ die gleiche Bedeutung wie in Formel (I) hat.

10

20

25

30

45

50

55

5 **[0064]** Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (la) und (lb), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (lb).

[0065] Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl 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, Di-hydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypropyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

[0066] Die Alkylamidoalkylamine (INCI Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),

$$R^9$$
-CO-NR¹⁰-(CH₂)_i-N(R¹¹)-(CH₂CH₂O)_i-(CH₂)_k-[CH(OH)]_i-CH₂-Z-OM (III)

in der R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesät-

tigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest, ein Wasserstoffatom H oder ein C_{14} -Alkylrest, vorzugsweise H,

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

R¹¹ ein Wasserstoffatom H oder CH₂COOM (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,

35 I 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn I = 1 ist,

Z CO, SO₂, OPO(OR¹²) oder P(O)(OR¹²), wobei R¹² ein C₁₋₄-Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, zum Beispiel protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

40 [0067] Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,

$$R^9$$
-CO-NH-(CH₂)₂-N(R^{11})-CH₂CH₂O-CH₂-COOM (IIIa)

 R^9 -CO-NH-(CH₂)₂-N(R¹¹)-CH₂CH₂O-CH₂CH₂-COOM (IIIb)

 R^9 -CO-NH-(CH₂)₂-N(R¹¹)-CH₂CH₂O-CH₂CH(OH)CH₂-SO₃M (IIIc)

 R^9 -CO-NH-(CH₂)₂-N(R¹¹)-CH₂CH₂O-CH₂CH(OH)CH₂-OPO₃HM (IIId)

in denen R⁹, R¹¹ und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

[0068] Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die Folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7-Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoace-

tate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

[0069] Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (*INCI* Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),

$$R^{13}$$
-NH-CH(R^{14})-(CH₂)_U-COOM' (IV)

in der R^{13} 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,

20 R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -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, zum Beispiel protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

25 alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),

10

15

30

35

40

$$R^{15}-N-[(CH_2)_V-COOM"]_2$$
 (V)

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

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

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

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

$$R^{16}-N(R^{17})-CH(R^{18})-COOM'''$$
 (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,

ein Wasserstoffatom oder *ein* C₁₋₄-Alkylrest, gegebenenfalls hydroxy- oder aminsubstituiert, zum Beispiel ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,

R¹⁸ den Rest einer der 20 natürlichen α-Aminosäuren H₂NCH(R¹⁸)COOH, und

50 M"" ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, zum Beispiel protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

[0070] Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),

in der R¹³ und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

[0071] Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß INCI benannten Verbindungen: Amino-

propyl 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 Lauraminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

[0072] Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest R¹⁹CO einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure R¹⁹COOH tragen, wobei R¹⁹ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, zum Beispiel Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INCI* unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, zum Beispiel Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

10

20

25

30

45

50

55

[0073] Besonders bevorzugte Amphotenside sind Biotenside. Biotenside sind Tensidmoleküle, die auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, beispielsweise aus Pflanzenöl- und Zuckersubstraten, hergestellt werden können.

[0074] Bevorzugte Biotenside sind Glycolipide, welche beispielsweise unter dem Handelnamen Sophoclean[®] (Firma Givandan) oder Rewoferm[®]SL 446 (Firma Evonik) kommerziell erhältlich sind. Vorzugsweise umfasst das Glycolipid ein Rhamnolipid und/oder ein Sophorolipid. Bevorzugt sind weiterhin Cellobioselipide, Mannosylerythritollipide und Trehaloselipide.

[0075] Glycolipide haben nicht nur eine reinigende tensidische Wirkung sondern weisen auch eine konservierende Wirkung auf, wie in WO 2013/037977 A1 beschrieben. Zudem basieren sie auf nachwachsenden Rohstoffen. Biotenside und insbesondere Glycolipide sind daher besonders bevorzugte Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung.

[0076] Weist die Zusammensetzung eine Mischung unterschiedlicher Tenside auf, wobei eines der in dieser Tensidmischung enthaltenen Tenside ein Biotensid ist, so beträgt der Anteil an Biotensid und insbesondere Glycolipid in dieser Tensidmischung 20 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-% bis 80 Gew.-%, bevorzugt 45 Gew.-% bis 70 Gew.-%

[0077] Es ist besonders vorteilhaft, eine Kombination aus Aniontensid und Amphotensid, insbesondere einem Biotensid, einzusetzen. Diese Kombination bewirkt einerseits eine besonders gute Reinigungswirkung und kann zudem andererseits in Verbindung mit dem vorzugsweise eingesetzten Verdickungsmittel einen Beitrag zu einer räumlich besonders stabilen Suspension der Abrasivstoffteilchen leisten.

[0078] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere nichtionische Tenside 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.-%.

[0079] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung können Alkoxylate sein wie Polyglycolether, Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, endgruppenverschlossene Polyglycolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglycolester. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere, Fettsäurealkanolamide sowie Fettsäurepolyglycolether. Wichtige Klassen nichtionischer Tenside, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind weiterhin die Aminoxide sowie die Zuckertenside (Polyol-Tenside) und unter diesen
besonders die Glykotenside, wie Alkylpolyglykoside und Fettsäureglucamide. Besonders bevorzugt sind die Alkylpolyglykoside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

[0080] Unter Fettalkoholpolyglykolethern sind erfindungsgemäß mit Ethylen- (EO) und/oder Pro-pylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C_{10-22} -Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise ethoxylierte C_{10-18} -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 C_{12-14} -Fettalkohol-ethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C_{12-14} -Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1:1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO

[0081] Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel (II) oder (IIb),

$$R^6R^7R^8N^+-O-$$
 (IIa)
 $R^6-[CO-NH-(CH_2)_w]_7-N^+(R^7)(R^8)-O-$ (IIb)

in der R^6 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, der in den Alkylamidoaminoxiden

über eine Carbonylamidoalkylengruppe -CO-NH- $(CH_2)_z$ - und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe -O- $(CH_2)_z$ - an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

5 R⁷, R⁸ unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, gegebenenfalls hydroxysubstituiert wie zum Beispiel ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

10

20

35

45

50

[0082] Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C_{0.11} Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C_{0.11} Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C_{1.2-15} Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxypropyl C_{1.2-15} Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PeG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germmidopropylamine Oxide. Ein bevorzugtes Aminoxid ist beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid).

[0083] Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glyceringlykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen, wie sie etwa in der WO 97/00609 (Henkel Corporation) und den darin zitierten Druckschriften beschrieben sind (Seite 4 bis 12), auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird. 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 C_{1-22} -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 C_{6-22} -Fettsäure.

[0084] 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, das heißt einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

[0085] Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel R¹O(AO)_a[G]_x, in der R 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, zum Beispiel 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, zum Beispiel Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, das heißt die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher beziehungsweise anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten R¹ der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

[0086] 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, das heißt 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.

20

50

[0087] Der Alkyl- beziehungsweise Alkenylrest R¹ 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.

[0088] Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- beziehungsweise Alkenylrest R¹ 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.

10 [0089] 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 C₈₋₁₀- und ein C₁₂₋₁₄-Alkylpolyglucosid mit einem DP-Grad von 1,4 oder 1,5, insbesondere C₈₋₁₀- Alkyl-1,6-glucosid und C₁₂₋₁₄-Alkyl-1,4-glucosid.

[0090] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationtenside; *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.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform wird jedoch auf den Einsatz kationischer Tenside verzichtet.

[0091] Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise *K. H. Wallhäußer* in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5. Aufl. - Stuttgart; New York: Thieme, 1995) als antimikrobielle Wirkstoffe beschreibt. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden beziehungsweise dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

[0092] Besonders bevorzugte kationische Tenside sind zusätzlich zu den als Trocknungs- und Glanzadditiven verwendeten quartären Ammoniumverbindungen die quaternären, zum Teil antimikrobiell wirkenden Ammoniumverbindungen (QAV; INCI Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel (R^I)(R^{II})(R^{II})(R^{II})(R^{II})) + X-, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C₁₋₂₂-Alkylreste, C₇₋₂₈-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, zum Beispiel eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, 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.

[0093] QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie zum Beispiel 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 MethylGruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxysubstituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

[0094] Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid, 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-decyldimethylammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyldimethylammoniumchloric, 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} -Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

[0095] Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der antimikrobiellen kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst aniontensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf antimikrobiell wirkende kationische Tenside verzichtet. Als antimikrobiell wirksame Substanzen können Parabene, Benzoesäure und/oder Benzoat, Milchsäure und/oder Lactate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Benzoesäure und/oder Milchsäure. [0096] Besonders bevorzugt weist die Zusammensetzung Salze von Alkylethersulfaten, Alkylbetaine und Alkylaminoxide auf.

[0097] Die Zusammensetzung kann weiterhin wenigstens ein Lösungsmittel, Verdicker und/oder Salze aufweisen. Die Zusammensetzung kann flüssig sein. Insbesondere wenn sie ein Reinigungsmittel zur manuellen Reinigung von Geschirr ist, ist sie flüssig und zudem transparent. In diesem Fall unterscheiden sich das natürliche Material sowie die Zusammensetzung an sich in ihrer Farbe, sodass eine transparente Flüssigkeit erhalten wird, in welcher weißliche oder opake Teilchen gleichmäßig dispergiert sind. Um eine gleichmäßige Verteilung des natürlichen Materials in der Zusammensetzung zu ermöglichen, weist dies vorzugsweise eine Fließgrenze auf. Eine Fließgrenze kann dabei durch die Verwendung von Verdickern, insbesondere polymerer Verdicker, und/oder Salze ermöglicht werden. Ist die Zusammensetzung flüssig, weist sie insbesondere eine Fließgrenze bei leichter bis mittlerer Scherung auf, dass heißt das Speichermodul G' des Systems ist bei Scherraten von 0,0001 bis 0,1 s⁻¹ größer als das Verlustmodul G".

[0098] Unter der Fließgrenze wird somit in der Rheologie diejenige Schubspannung (in Pa) verstanden unterhalb derer sich eine Probe ausschließlich oder zumindest weitgehend elastisch verformt, und oberhalb derer eine irreversible, plastische Verformung, also ein Fließen stattfindet. Eine solche Fließgrenze wird üblicherweise durch Messung mit einem Rheometer bei Raumtemperatur, also einer Temperatur von 20 °C bis 25 °C, insbesondere von 25 °C, bestimmt. Absolut messende Rheometer, wie beispielsweise das Rheometer AR 1000-N der Firma Texas Instruments ermöglichen die Ermittlung von der Messgeometrie unabhängigen und verlässlichen, absoluten Messwerten.

10

20

30

50

[0099] Die Fließgrenze der flüssigen, Tensid-enthaltenden Zusammensetzung kann erfindungsgemäß beispielsweise auch mit einem Rotationsrheometer der Firma TA-Instruments, Typ AR G2 (schubspannungskontrolliertes Rheometer, Kegel-Platte Messsystem mit 40 mm Durchmesser, 2° Kegelwinkel, 20°C) gemessen werden. Hierbei handelt es sich um ein so genanntes schubspannungskontrolliertes Rheometer. Hier werden die Proben im Rheometer mit einer mit der Zeit ansteigenden Schubspannung σ (t) beaufschlagt. Beispielsweise kann die Schubspannung im Laufe von 30 Minuten vom kleinstmöglichen Wert (zum Beispiel 0,01 Pa) auf zum Beispiel 100 Pa gesteigert werden. Als Funktion dieser Schubspannung σ wird die Deformation γ der Probe gemessen. Die Deformation wird in einem doppellogarithmischen Plot gegen die Schubspannung aufgetragen (log γ gegen log σ). Sofern die untersuchte Probe eine Fließgrenze aufweist, kann man diese durch eine sprunghafte Änderung der Kurve erkennen. Unterhalb einer gewissen Schubspannung findet man eine rein elastische Deformation. Die Steigung der Kurve $\gamma(\sigma)$ (log-log-Plot) in diesem Bereich ist eins. Oberhalb dieser Schubspannung beginnt viskoses Fließen und die Steigung der Kurve ist sprunghaft höher. Diejenige Schubspannung, bei der das Abknicken der Kurve erfolgt, also der Übergang von der elastischen in eine plastische Deformation, markiert die Fließgrenze. Eine bequeme Bestimmung der Fließgrenze (= Knick der Kurve) ist durch Anlegen von Tangenten an die beiden Kurventeile möglich. Proben ohne Fließgrenze weisen keinen charakteristischen Knick in der Funktion $\gamma(\sigma)$ auf. [0100] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist bevorzugt eine Fließgrenze im Bereich von 0,01 Pa bis 10 Pa, bevorzugt von 0,1 Pa bis 5 Pa, besonders bevorzugt von 0,5 Pa bis 3 Pa auf.

[0101] Entsprechend flüssige Zusammensetzungen mit Fließgrenze sind im Stand der Technik hinlänglich beschrieben.

[0102] Vorzugsweise weist die Zusammensetzung wenigstens einen Verdicker in einem Anteil von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,005 bis 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-% auf.

[0103] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel zur Absenkung der Viskosität weiterhin ein oder mehrere wasserlösliche Salze. Es kann sich dabei um anorganische und/oder organische Salze handeln, in einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel dabei mindestens ein anorganisches Salz.

[0104] 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 Aluminiums 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.

[0105] 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.

[0106] Das erfindungsgemäße Handgeschirrspülmittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,8 bis 5 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden dabei ausschließlich anorganische Salze eingesetzt.

[0107] Je nach eingesetztem Verdickungsmittel kann es wünschenswert sein, zur Stabilisierung zusätzlich Elektrolytsalze einzusetzen. Elektrolytsalze im Sinne dieser Erfindung sind dabei Salze aus vorzugsweise mehrwertigen Kationen mit anorganischen Säureresten. Insbesondere bevorzugt sind hierbei die Chloride und Sulfate der Erdalkalimetalle, des Aluminiums und des Zinks, vor allem das Aluminiumchlorid. Der Einsatz dieser Elektrolytsalze ist vor allem in Verbindung mit Polysaccharid- Verdickungsmitteln wie Xanthan oder Gellan von Vorteil.

[0108] Es ist jedoch auch möglich, dass die Zusammensetzung fest, beispielsweise pastös ist. Eine Fließgrenze ist in einem solchen Fall nicht unbedingt notwendig.

[0109] Vorzugsweise weist die Zusammensetzung, wenn sie flüssig ist, Wasser als Lösungsmittel auf, der Anteil an Wasser beträgt insbesondere 1 Gew.-% bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 95 Gew.-% oder weniger, insbesondere 90 Gew.-% oder weniger, bevorzugt 5 Gew.-% oder 10 Gew.-% oder mehr. Darüber hinaus kann eine flüssige Zusammensetzung noch weitere Lösungsmittel, wie beispielsweise kurzkettige Alkohole aufweisen. Zudem sind üblicherweise auch eine oder mehrere Hilfs- oder Zusatzstoffe enthalten, wie sie im Stand der Technik hinlänglich beschrieben sind. Diese sind vorzugsweise ausgewählt aus Enzymen, UV-Stabilisatoren, Parfümstoffen, Farbstoffen, Polymeren, Reinigungsverstärkern, Desinfektionsmitteln, Antistatika, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Hautschutzmitteln, sowie Mischungen dieser.

[0110] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von natürlichen Materialien als Partikel, insbesondere geblähter Materialien oder geblähter Gläser natürlichen Ursprungs, insbesondere von Perliten, mit einer spezifischen Dichte von 1 bis 4, insbesondere von 1,8 bis 3, und einer Mohshärte von 4 bis 6, insbesondere von 5 bis 6, als Abrasionsmittel zur Reinigung von harten Oberflächen oder menschlicher Haut. Besonders bevorzugt betrifft sie die Verwendung zur Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von harten Oberflächen und insbesondere von Geschirr.

[0111] In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wird die vorliegende Erfindung in nicht-limitierender Weise beschrieben.

Vergleichszusammensetzungen:

10

25

30

35

20 **[0112]** Bespielhafte nicht-erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind im Folgenden angeben. Die Angaben erfolgen in Gew.-%. Das Gesamtgewicht entspricht 100 Gew.-%.

	C1	C2	С3	C4	
Partikel mit Hydrogelhülle	0,75	0,75	0,75	0,75	
Anionisches Tensid (Alkylethersulfas 2 EO, Na-Salz (C ₁₂₋₁₄))	8	8	8	8	
Amphotensid (Cocamidopropylbetain)	2	2	2	2	
NaCl	1,4	1,4	1,4	1,4	
Polyacrylat Polymerverdicker	0,2	0,25	0,3	0,6	
Parfüm	<1	<1	<1	<1	
Konservierungsmittel Natrium Benzoat	<1	<1	<1	<1	
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest	
pH-Wert	4,5	4,7	4,6	4,5	

[0113] Solche Zusammensetzungen, die Polyacrylat als Verdickungsmittel einsetzen, zeigen unter den angegebenen Bedingungen keine zufriedenstellende Stabilisierungswirkung für die Hydrogelpartikel. Insbesondere zeigt sich eine deutliche Trübung, die auf eine fehlende kolloidale Stabilisierungswirkung hindeutet.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen:

[0114] Bespielhafte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind im Folgenden angeben. Die Angaben erfolgen in Gew.-%. Das Gesamtgewicht entspricht 100 Gew.-%.

	E1	E2	E3	E4
Partikel mit Hydrogelhülle	0,75	0,75	0,75	0,75
Anionisches Tensid (Alkylethersulfas 2 EO, Na-Salz (C ₁₂₋₁₄))	8	8	8	8
Amphotensid (Cocamidopropylbetain)	2	2	2	2
NaCl	2,0	2,0	0	0
K-Acetat	0	0	1,4	2
Xanthan Polymerverdicker	0,2	0,25	0,3	0,35
Parfüm	<1	<1	<1	<1

55

50

(fortgesetzt)

	E1	E2	E3	E4
Konservierungsmittel Natrium Benzoat	<1	<1	<1	<1
Wasser	Rest	Rest	Rest	Rest
pH-Wert	4,7	4,8	4,5	4,5

[0115] Solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die ein Polysacharid Verdickungsmittel einsetzen, zeigen unter den angegebenen Bedingungen eine gute Stabilisierungswirkung für die Hydrogelpartikel. Insbesondere zeigt sich keine Trübung und auch keine Sedimentation der Partikel. Durch den sauren pH-Wert kann in der Zusammensetzung Natriumbenzoat als Konservierungsmittel umfasst sein, welches ein saures Milieu erfordert.

[0116] Die Verwendung von Verdickungsmitteln in einer Handgeschirrspülzusammensetzung kann dazu führen, dass die Fließeigenschaften der Zusammensetzung vermindert sind. Durch die Verwendung von Kaliumsalzen, wie in den Beispielen E3 und E4, können die Fließeigenschaften gegenüber Natriumchlorid-haltigen Zusammensetzungen weiter verbessert werden.

Patentansprüche

5

20

25

1. Handgeschirrspülmittelzusammensetzung umfassend

wenigstens ein Tensid; und Partikel aus einem natürlichen Material,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Partikel in eine Hydrogelmatrix eingebettet sind; und

die Zusammensetzung ein Polysacharid Verdickungsmittel umfasst.

- Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polysacharid Verdickungsmittel
 Xanthan-Gum umfasst.
 - 3. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung einen pH-Wert von höchstens 6, bevorzugt von höchstens 5 und weiter bevorzugt von 4 bis 5 aufweist.
- 35 4. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung ein Kaliumsalz umfasst.
- 5. Zusammensetzung gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Kaliumsalz in einer Menge von wenigstens 0,05 Gew.-%, bevorzugt von wenigstens 0,1 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten ist.
 - **6.** Zusammensetzung gemäß einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Kaliumsalz Kaliumacetat ist.
- 7. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das die Zusammensetzung Natriumbenzoat als Konservierungsmittel umfasst.
- Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das natürliche Material Bimsstein und/oder Citrat umfasst.
 - **9.** Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das wenigstens ein Tensid in einem Anteil von 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten ist.
- 255 20. Zusammensetzung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine Tensid ein anionisches Tensid und/oder ein Betain ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 24 21 6047

		EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE	,			
	Kategorie	Kennzeichnung des Dokun der maßgeblich		erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
	x,D	WO 2004/035720 A1 (SOLDANSKI HEINZ-DIE BRIGITTE [DE]) 29. * Tabelle 1, E3 *	TER [DE]; GIES	EN	1,2,9,10	INV. C11D3/22 C11D1/90 C11D1/94 C11D3/04	
	X,D Y	EP 3 559 191 B1 (HE 17. August 2022 (20 * Anspruch 1; Absät	ENKEL AG & CO KO 022-08-17) cze [0083],		1-10	C11D3/04 C11D3/12 C11D3/20 C11D17/00	
		[0090]-[0097], [009 *		EI DIS E4		ADD.	
	Y	WO 2019/243151 A1 (26. Dezember 2019 (* Seite 4, Zeilen 1	(2019-12-26)	[DE])	3	C11D1/02	
	Y	US 8 785 366 B2 (MC DORMAL DIDIER [BE] 22. Juli 2014 (2014 * Anspruch 7 *	ONDIN MYRIAM [B]	Ξ];	8		
						RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)	
						C11D	
1	Der vo	orliegende Recherchenbericht wu	ırde für alle Patentansprü	che erstellt			
		Recherchenort	Abschlußdatum c	ler Recherche		Prüfer	
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)	X : von Y : von	Den Haag ATEGORIE DER GENANNTEN DOK besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kate	CUMENTE T: E: ntet g mit einer D:	T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Gru E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
PO FORM	A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur A : technologischer Hintergrund D : nichtschriftliche Offenbarung D : Dokument B : A : audrein Gutden angerinter A : Hitglied der gleichen Patentfamilie D : Dokument						

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 24 21 6047

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr. 5

22-04-2025

10		Recherchenbericht ührtes Patentdokume	ent	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	-	Datum der Veröffentlichung
	WO	2004035720	A1	29 - 04 - 2004	AU	2003277931		04-05-2004
15					DE	10248313		06-05-2004
13					EP	1551946		13-07-2005
					WO.	2004035720	A1 	29-04-2004
	EP	3559191	В1	17-08-2022		102016225902		21-06-2018
					EP	3559191		30-10-2019
20					EP	4112708		04-01-2023
					PL	3559191		05-12-2022
					WO	2018114100		28-06-2018
	WO	2019243151	A1	26-12-2019	DE	102018210175	A1	24-12-2019
25					EP	3810080	A1	28-04-2021
					ES	3008930		25-03-2025
					WO	2019243151	A1	26-12-2019
	US	8785366	в2	22-07-2014	AR	072859	A1	29-09-2010
					ΑŲ	2009248799	A1	26-11-2009
30					CA	2724792	A1	26-11-2009
					CO	6331366	A2	20-10-2011
					CR	11772	A	10-05-2011
					DO	P2010000307	A	15-12-2010
					EC	SP10010598	A	31-03-2011
35					EP	2300585	A1	30-03-2011
					MY	177416	A	15-09-2020
					NI	201000170	A	07-06-2011
					NZ	588504	A	31-08-2012
					US	2011271979	A1	10-11-2011
40					WO	2009143513		26-11-2009
45								
45								
50								
	_							
	EPO FORM P0461							
55	FORI							
	EPO							

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005010138 A1 [0003]
- US 4457856 A [0003]
- EP 2573157 A1 [0003]
- WO 2013043620 A1 [0003]

- WO 2004035720 A1 [0003]
- EP 3559191 B1 [0007]
- WO 2013037977 A1 [0075]
- WO 9700609 A [0083]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Anionic surfactants: organic chemistry. A. DOMSCH; B. IRRGANG. Surfactant science series.
 Marcel Dekker, Inc., 1996, vol. 56, 501-549 [0053]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 8001-54-5 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 58390-78-6 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 57-09-0 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 121-54-0 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 7173-51-5-5 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 2390-68-3 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 123-03-5 [0094]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 15764-48-1 [0094]