

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 1/83, 17/00, 1/94, 3/37</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/65008</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. November 2000 (02.11.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03298</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 13. April 2000 (13.04.00)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 199 18 186.1 22. April 1999 (22.04.99) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STUTE, Jutta [DE/DE]; Geisselstrasse 26-36, D-50823 Köln (DE). ELSNER, Michael [DE/DE]; Hildener Strasse 48, D-42967 Solingen (DE). KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: COGNIS DEUTSCHLAND GMBH; CRT-IP, Postfach 13 01 64, D-40551 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: CLEANING AGENT FOR HARD SURFACES</p> <p>(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to cleaning agents for hard surfaces containing (a) alkyl and/or alkenyl oligoglycoside, (b) alkyl and/or alkenyl (ether) sulfate and/or betaine, in addition to (c) poly(meth)acrylamidoalkyl alkan sulphonic acids.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Vorgeschlagen werden Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie (c) Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Reinigungsmittel für harte Oberflächen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Reinigungs- und Desinfektionsmittel und betrifft Zubereitungen mit einer speziellen Tensidkombination und speziellen Polyacrylaten sowie deren Verwendung zur Herstellung von Reinigungsmitteln.

Stand der Technik

Als Reinigungsmittel für Spültoiletten werden seit langem Toilettensteine in fester Anbietungsform eingesetzt, die mit Hilfe einer Vorrichtung entweder in den Spülkasten eingehängt oder unter dem Innenrand des WC's befestigt werden. Ihre Aufgabe besteht darin, die Toilette während des Spülvorgangs oberflächlich zu reinigen und insbesondere durch Freisetzung von Duftstoffen unangenehme Gerüche zu überdecken. Insbesondere aufgrund ihrer Aufgabe Duftstoffe freizusetzen, werden Reinigungsmittel für Spültoiletten in der Literatur auch allgemein als Duftspüler bezeichnet. Üblicherweise werden zu ihrer Herstellung Tenside, Buildersubstanzen, anorganische Salze und natürlich Duft- und Farbstoffe eingesetzt. Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl derartiger Formulierungen bekannt. In der **US 4534879** (Procter & Gamble) werden beispielsweise feste Reinigungsmittel beansprucht, die als Tensidkomponente Alkylsulfate mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkylbenzolsulfonate und anorganische Salze enthalten. Gegenstand der **EP 0265979 A1** (Akzo) sind verdickte wäßrige Reinigungsmittel, die Mischungen von Kationtensiden und Aminoxiden zusammen mit kurzkettigen Arylsulfonaten enthalten. Aus der **EP 0014979 A1** (Henkel) sind Toilettensteine bekannt, die Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate sowie Fettalkohol- bzw. Alkylphenoethoxylate enthalten. Gegenstand der **DE 4337032 C2** (Henkel) sind Toilettensteine mit einem Gehalt an Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten und Alkylglukosiden. In der **EP 0268967 A1** (Henkel) werden Toilettensteine offenbart, die Natriumlaurylsulfat und Fettsäuremonoethanolamid enthalten. Die beschriebenen Toilettensteine werden in der Regel nach Gieß-, Preß-, Extrudier- oder Granulierverfahren gefertigt, die einen hohen technischen Aufwand erfordern und häufig durch die auftretende Temperaturbelastung (Gieß-/Extrudierverfahren) unerwünschte Parfümverluste erleiden. Als nachteilig erweist es sich auch, daß die aus ökologischen Gründen verbreiteten Nachfülleinheiten nur nach vollständigem Verbrauch des stückförmigen Körpers eingesetzt werden

können. Eine wünschenswerte, beliebige Nachfüllung z.B. zur stärkeren Wirkstofffreisetzung oder insbesondere der intensiveren Duftentfaltung ist nicht möglich.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift **DE 19715872 A1** (Henkel) sind gelförmige Toilettenreiniger mit strukturviskosen Eigenschaften bekannt, die den Aufwand der Herstellung erheblich verringern und aufgrund einfacher Technik kostengünstiger zu produzieren sind. Auch das Problem der individuellen Nachfüllmöglichkeit kann durch derartige strukturviskose Wirkstoffzubereitungen gelöst werden. Diese gelförmigen Toilettenreiniger enthalten Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, zur Einstellung der strukturviskosen Eigenschaften, und als Tenside zwingend Alkylpolyglykoside sowie ggf. anionische und/oder nichtionische Co-Tenside. Diese gelförmigen Reinigungsmittel müssen jedoch unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßnahmen bei der Gelbildung hergestellt werden, damit zum einen keine Blasen entstehen und zum anderen die weiteren Inhaltsstoffe in dem Gel gleichmäßig verteilt eingearbeitet werden können.

Die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue Reinigungsmittel für harte Oberflächen, vorzugsweise aber Toilettenreiniger, zur Verfügung zu stellen, die eine Viskosität aufweisen, die einerseits eine leichte Applikation ermöglicht, andererseits auch an geeigneten Oberflächen nicht zu rasch ablaufen, um eine möglichst lange Einwirkzeit zu gewährleisten. Die Zubereitungen sollten zudem ein verbessertes Reinigungsvermögen aufweisen, bakterizid sein und ihre vorteilhafte Viskosität ohne Mitverwendung typischer Verdickungsmittel erhalten. Schließlich sollten die Mittel ein gutes Anfangsschaumverhalten aufweisen, die Einarbeitung unterschiedlichster Parfümöle auch in hohen Mengen erlauben und zudem eine hohe Lebensdauer zeigen, d.h. eine hohe Zahl von Toiletten-spülungen bis zur vollständigen Einspülung des Reinigungsmittels (Abspülzahl) ermöglichen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) Polyacrylamidoalkylalkansulfonsäuren.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen nicht nur über eine ausgezeichnete Reinigungsleistung und bakterizide Wirkung verfügen, sondern gegenüber herkömmlichen Mitteln auch ohne Mitverwendung von Verdickungsmitteln eine deutlich höhere Viskosität aufweisen und ein strukturviskoses Verhalten besitzen. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich daher nicht nur durch leichte Anwendung und hervorragendes Ablaufverhalten aus, sie besitzen zudem ein

hohes Schaumvermögen, erlauben die Einarbeitung auch größerer Mengen unterschiedlichster Parfümstoffe und lassen sich wegen ihrer gelförmigen Beschaffenheit vor allem auch aus Einsätzen beispielsweise in Wasserkästen von Toiletten („WC-Körbchen“) über einen längeren Zeitraum zuverlässig dosieren. Ferner ist es möglich, die wäßrigen Zubereitungen ganz oder teilweise zu entwässern und zu Blocks („WC-Steinen“) zu verpressen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die die Komponente (a) bilden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP 0301298 A1** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalko-

hol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Alkyl- und/oder Alkenylsulfate

Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkohol- oder Oxoalkoholsulfate bezeichnet werden und die Komponente (b1) bilden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (II) folgen,



in der R² für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze, und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talgfettalkoholen bzw. pflanzlicher Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate

Alkylethersulfate ("Ethersulfate"), die die Komponente (b2) bilden, stellen ebenfalls bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO₃- oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (III) folgen,



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 Mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}- Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Betaine

Betaine, die als Komponente (b3) in Betracht kommen, stellen bekannte Tenside dar, die überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung von aminischen Verbindungen hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielsweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphotensiden sei auf den Beitrag von U.Ploog in **Seifen-Öle-Fette-Wachse**, **198**, **373 (1982)** verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A.O'Lennick et al. in **HAPPI**, **Nov. 70 (1986)**, S.Holzman et al. in **Tens.Surf.Def.** **23**, **309 (1986)**, R.Bilbo et al. in **Soap Cosm.Chem. Spec. Apr. 46 (1990)** und P.Ellis et al. in **Euro Cosm.** **1**, **14 (1994)**. Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (IV) folgen,



in der R⁴ für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, C_{12/14}-Kokosalkyldi-

methylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C_{16/18}-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische. Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von **Amidoaminen** in Betracht, die der Formel (V) folgen,



in der R⁷CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R⁵ für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, p und q unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C_{8/18}-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren

Poly(meth)acrylamidoalkylalkylsulfonsäuren stellen bekannte anionische Polymere dar. Vorzugsweise werden Polyacrylamidomethylpropansulfonsäuren sowie deren Alkalisalze eingesetzt, die beispielsweise unter der Marke Rheotik® Polymer 80-11 im Handel sind.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Zur Einstellung eines sauren pH-Wertes können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure oder Phosphorsäure oder auch organische Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Adipinsäure, Weinsäure oder vorzugsweise Citronensäure enthalten. Die Einsatzmenge richtet sich nach dem gewünschten pH-Wert, welcher insbesondere im Bereich von 1,5 bis 3 liegen sollte. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel

(a) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,

- (b) 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) 0,1 bis 15, vorzugsweise 5 bis 11 Gew.-% Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren

zur Herstellung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, vorzugsweise gelförmigen Toilettenreinigern.

Hilfs- und Zusatzstoffe

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Reinigungsmittel können weiterhin Co-Tenside, kalklösende Mittel, Builder, Parfüme, Parfümsolubilisatoren, Lösungsmittel, keimhemmende Mittel, Konservierungsmittel, Farbstoffe, pH-Regulatoren und dergleichen enthalten.

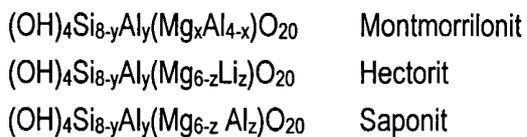
Als Co-Tenside können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 5 und vorzugsweise 2 bis 3Gew.-% liegt. Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfettsäuren, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycoester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, (Hydroxy-)Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und

Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind Esterquats und Tetraalkylammoniumverbindungen. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise **J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124** oder **J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217** verwiesen. Vorzugsweise werden als Co-Tenside Alkoholethoxylate, Hydroxymischether, Fettsäuremethylestere-thoxylate und/oder Aminoxide eingesetzt.

Als **kalklösende Mittel** sind vorzugsweise kalklösende Säuren wie die Citronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder deren wasserlöslichen Salze enthalten, die in einer Menge - bezogen auf die Mittel - von 1 bis 12, vorzugsweise 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt werden können.

Weitere fakultative Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel sind **Builder**, vorzugsweise wasserlösliche Builder, da sie auf harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Geeignete flüssige, wasserlösliche Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können. Als feste bzw. wasserunlösliche Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel NaMSi_xO_{2x+1}·yH₂O, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP 0164514 A1** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch γ-Natriumdisilicate Na₂Si₂O₅·yH₂O bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Mittel können als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline

Schichtsilicate enthalten, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE 2334899 B1**, **EP 0026529 A1** und **DE 3526405 A1** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit $x = 0$ bis 4, $y = 0$ bis 2, $z = 0$ bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP 0026529 A1** und **EP 0028432 A1** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis

150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymerer Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymerer der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymerer Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen **DE 4221381 A1** und **DE 4300772 A1** erhalten werden. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Citrate. Die Builder können in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

Die hygienische Wirkung kann durch Zusatz **keimhemmender Mittel** verstärkt werden. Geeignete keimhemmende Mittel sind insbesondere Isothiazolingemische, Natriumbenzoat und/oder Salicylsäure. Weitere Beispiele sind Stoffe mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches keimhemmendes Mittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Die Menge dieser keimhemmenden Mittel hängt stark von der Wirksamkeit der jeweiligen Verbindung ab und kann bis zu 5 Gew.-% betragen. Vorzugsweise sind die keimhemmenden Mittel in Mengen zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 0,01 und 7 Gew.-% enthalten.

Bei den fakultativ enthaltenen zusätzlichen **Parfümstoffen** handelt es sich um die aus dem Stand der Technik gängigen. Als Beispiele seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und

Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Terpenalkoholen Menthol, Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Tetrahydromyrcenol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt. Die Menge der Dosierung ist abhängig von der gewünschten Duftintensität und liegt im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%.

Als **Parfümsolubilisatoren** können in den erfindungsgemäßen Mitteln Polyolfettsäureester, beispielsweise mit 7 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes Glycerin, welches mit Kokosfettsäure verestert ist (Cetiol HE®, Henkel KGaA) und/oder mit 40 oder 60 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes gehärtetes Ricinusöl (Eumulgin® HRE 40 bzw. 60, Henkel KGaA) und/oder 2-Hydroxyfettalkoholethoxylate (Eumulgin® L, Henkel KGaA) enthalten sein. Die Menge der Parfümsolubilisatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt in der Regel zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 7 Gew.-%.

Als **Lösungsmittel**, insbesondere für Farbstoffe und Parfümöle, können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2 Glycerin und andere ein- und mehrwertige Alkohole, sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthalten sein. Besonders bevorzugt ist dabei die Gruppe der niederen Alkohole, ganz besonders Ethanol. Der Gehalt der Lösungsmittel ist abhängig von der Art und Menge der zu lösenden Bestandteile und liegt in der Regel im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-%.

Die vorzugsweise wasserlöslichen **Farbstoffe** sind entweder für die Farbgebung des Mittels oder für die Farbgebung der den Behälter umspielenden Flüssigkeit enthalten. Bevorzugt liegt der Gehalt an wasserlöslichen Farbstoffen unter 1 Gew.-% und dient zur Verbesserung der Optik des Produktes. Wenn ein zusätzliches Farbsignal beim Einspülvorgang gewünscht ist, kann der Gehalt an wasserlöslichen Farbstoffen bis 5 Gew.-% betragen.

Beispiele

Es wurden verschiedene WC-Gele hergestellt und auf ihre Reinigungsleistung nach IPP-Norm (Anschmutzung 78/19, unverdünnte Anwendung) und Viskosität (Brookfield, RVT-Viskosimeter, 20°C, Spindel 1, 10 Upm, vgl. **Seifen-Öle-Fette-Wachse, 112, 371, 1988**) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beispiele 1 bis 4 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich. Alle Mengenangaben verstehen sich als Gew.-%.

Tabelle 1:

Zusammensetzung verschiedener WC-Gel Toilettensteine

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	4	V1	V2
Glucopon® APG 650 EC Lauryl Glucoside	5,0	1,5	1,5	1,5	5,0	1,5
Glucopon® APG 220 UP Decyl Glucoside	-	3,5	3,5	3,5	-	3,5
Texapon® LS 35 Sodium Lauryl Sulfate	9,0	6,0	3,0	-	9,0	6,0
Texapon® NSO Sodium Laureth Sulfate	-	3,0	-	-	-	3,0
Dehyton® K Cocamidopropyl Betaine	-	-	6,0	9,0	-	-
Ethanol	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Citric Acid Mono Hydrate	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Sodium Hydroxide	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rheotik® Polymer 80-11 Polyacrylamidomethyl Propansulfonic Acid	4,5	4,5	5,0	2,5	-	-
Geraniol	0,5	0,5	-	2,5	-	-
Wasser	ad 100					
Viskosität [mPas]	570	630	600	560	120	100
Reinigungsleistung [%-Rem.]	56	56	55	53	44	49

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, enthaltend
 - (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
 - (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine und
 - (c) Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) enthalten,



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b1) Alkyl- und/oder Alkenylsulfate der Formel (II) enthalten,



in der R² für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b2) Alkyl- und/oder Alkenylethersulfate der Formel (III) enthalten,



in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht.

5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b3) Betaine der Formel (IV) enthalten,



in der R⁴ für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R⁵ für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 6 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

6. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b3) Betaine der Formel (V) enthalten,



in der R⁷CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R⁵ für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁶ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, p und q unabhängig voneinander für Zahlen von 1 bis 6 und Y für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (c) Polyacrylamidomethylpropansulfonsäuren sowie deren Alkalisalze enthalten.
8. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
- (a) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
 - (b) 1 bis 10 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
 - (c) 0,1 bis 15 Gew.-% Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren

mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie einen pH-Wert im Bereich 1 bis 5 aufweisen.

10. Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (b) Alkyl- und/oder Alkenyl(ether)sulfate und/oder Betaine sowie
- (c) Poly(meth)acrylamidoalkylalkansulfonsäuren

zur Herstellung von Reinigungsmitteln für harte Oberflächen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/03298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D1/83 C11D17/00 C11D1/94 C11D3/37

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

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 197 15 872 A (HENKEL KGAA) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application the whole document ---	1-6,8-10
A	DE 43 37 032 C (HENKEL KGAA) 24 May 1995 (1995-05-24) cited in the application claims ---	1-4,8-10
A	WO 97 45510 A (SALIENT SCIENCE INC) 4 December 1997 (1997-12-04) claims; example 6 --- -/--	1,8-10

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

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 19 July 2000	Date of mailing of the international search report 31/07/2000
--	---

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 Grittern, A
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03298

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-347729 XP002142902 & JP 09 143498 A (ST KAGAKU KK), 3 June 1997 (1997-06-03) abstract -----	1,7-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03298

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19715872 A	22-10-1998	WO 9846712 A EP 0975721 A	22-10-1998 02-02-2000
DE 4337032 C	24-05-1995	AT 166384 T DE 59406050 D WO 9511958 A EP 0725813 A ES 2117804 T JP 9504317 T US 5939372 A	15-06-1998 25-06-1998 04-05-1995 14-08-1996 16-08-1998 28-04-1997 17-08-1999
WO 9745510 A	04-12-1997	AU 3144497 A	05-01-1998
JP 9143498 A	03-06-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03298

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C11D1/83 C11D17/00 C11D1/94 C11D3/37

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 15 872 A (HENKEL KGAA) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-6,8-10
A	DE 43 37 032 C (HENKEL KGAA) 24. Mai 1995 (1995-05-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-4,8-10
A	WO 97 45510 A (SALIENT SCIENCE INC) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) Ansprüche; Beispiel 6 ---	1,8-10
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

31/07/2000

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

Grittern, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199732 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-347729 XP002142902 & JP 09 143498 A (ST KAGAKU KK), 3. Juni 1997 (1997-06-03) Zusammenfassung -----</p>	1,7-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03298

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19715872 A	22-10-1998	WO 9846712 A EP 0975721 A	22-10-1998 02-02-2000
DE 4337032 C	24-05-1995	AT 166384 T DE 59406050 D WO 9511958 A EP 0725813 A ES 2117804 T JP 9504317 T US 5939372 A	15-06-1998 25-06-1998 04-05-1995 14-08-1996 16-08-1998 28-04-1997 17-08-1999
WO 9745510 A	04-12-1997	AU 3144497 A	05-01-1998
JP 9143498 A	03-06-1997	KEINE	