

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Januar 2019 (24.01.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2019/015839 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 1/835 (2006.01) A01N 33/12 (2006.01)  
C11D 3/48 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)  
A01N 25/30 (2006.01)

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/064447

(22) Internationales Anmeldedatum:  
01. Juni 2018 (01.06.2018)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 212 559.4  
21. Juli 2017 (21.07.2017) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: KARSTEN, Stefan; Rimmelsöhlerstr. 32, 51645 Gummersbach (DE). WEIDE, Mirko; Anton-Betz-Str. 50, 40223 Düsseldorf (DE). JANSSEN, Maïke; Bahnstr. 1B, 40699 Erkrath (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,

(54) Title: ALKALINE QUATERNARY-AMMONIUM-COMPOUND-BASED LONG-TERM DISINFECTANT

(54) Bezeichnung: ALKALISCHES QAV BASIERTES LANGZEITDESINFEKTIONSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a liquid aqueous cleaning agent, comprising a) at least one cationic surfactant comprising at least one quaternary ammonium compound; b) at least one nonionic surfactant comprising at least one amine oxide; c) at least one alcohol; d) optionally additives; and e) water, which is added to 100 wt%; the sum of a) to e) being 100 wt%. The invention further relates to a method for producing said cleaning agent and to the use of a mixture of: at least one nonionic surfactant comprising at least one amine oxide; and at least one alcohol; to stabilize, to increase the microbicidal effectiveness against gram-negative bacteria or to increase the microbicidal effectiveness against yeasts and molds of liquid aqueous cleaning agents that contain at least one quaternary ammonium compound.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein flüssiges wässriges Reinigungsmittel umfassend a) mindestens ein kationisches Tensid, umfassend mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung; b) mindestens ein nichtionisches Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; c) mindestens einen Alkohol; d) gegebenenfalls Additive; und e) Wasser, welches auf 100 Gew.-% addiert wird, wobei die Summe von a) bis e) 100 Gew.-% ergibt. Ebenfalls erfasst wird ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; und mindestens einem Alkohol; zur Stabilisierung, zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Gram-negativen Bakterien oder zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Hefen und Schimmelpilzen von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln, welche mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten.



WO 2019/015839 A1

### Alkalisches QAV basiertes Langzeitdesinfektionsmittel

Die Erfindung betrifft ein flüssiges wässriges Reinigungsmittel umfassend a) mindestens ein kationisches Tensid, umfassend mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung; b) mindestens ein nichtionisches Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; c) mindestens einen Alkohol; d) gegebenenfalls Additive; und e) Wasser, welches auf 100 Gew.-% addiert wird, wobei die Summe von a) bis e) 100 Gew.-% ergibt. Ebenfalls erfasst wird ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; und mindestens einem Alkohol; zur Stabilisierung, zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Gram-negativen Bakterien oder zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Hefen und Schimmelpilzen von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln, welche mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten.

Flüssige wässrige Reinigungsmittel enthaltend QAV (Quartäre Ammoniumverbindungen) sind im Stand der Technik bekannt. Die Literatur weist für die biozide Gruppe der QAV (z.B. Benzalkoniumchlorid) das Wirkmaximum/-Spektrum bei pH 5 bis 7 aus. Innerhalb dieses Wirkmaximums bestehen trotzdem Defizite bei der mikrobiologischen Wirksamkeit zum Beispiel gegenüber Gram-negativen Bakterienstämmen zum Beispiel solchen der Gattung *Pseudomonas* sowie gegenüber Pilzen, im Besonderen *A. niger* und *A. brasiliensis*. Zudem ist die chemische Stabilität von Benzalkoniumchlorid bei hohen pH Werten begrenzt, was einem kundenfreundlichen Mindesthaltbarkeitsdatum entgegensteht.

Überraschenderweise haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, dass diese Nachteile von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln, welche eine quartäre Ammoniumverbindung enthalten, durch die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; und mindestens einem Alkohol überwunden werden können. Ohne an ein bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass sich dabei ein selbststabilisierendes System einstellt, welches das Wirkspektrum der quartären Ammoniumverbindung einerseits erweitert und andererseits die chemische Stabilität bei pH-Werten größer 8, vorzugsweise 10, sicherstellt. Des Weiteren wird die Bindungskraft der quartären Ammoniumverbindung zur Oberfläche signifikant gesteigert.

Ein erster Gegenstand dieser Anmeldung sind daher flüssige wässrige Reinigungsmittel, nachstehend auch als erfindungsgemäße Mittel bezeichnet, umfassend oder bestehend aus:

- a) mindestens ein kationisches Tensid, umfassend mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung;
- b) mindestens ein nichtionisches Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid;
- c) mindestens einen Alkohol;
- d) gegebenenfalls Additive; und
- e) Wasser, welches auf 100 Gew.-% addiert wird, wobei die Summe von a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen ausgeführt.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen wässrigen Reinigungsmittels gemäß der vorliegenden Erfindung, umfassend die Schritte:

- i) Vermischen der Komponenten a), b), c), e) und gegebenenfalls d); und
- ii) Einstellen des gewünschten pH-Wertes durch Zugabe von pH-Stellmitteln und gegebenenfalls Puffersubstanzen.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid, und mindestens einem Alkohol zur Stabilisierung von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln welche mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten, bevorzugt mit einem pH von 8 bis 13, stärker bevorzugt für mindestens 12 Monate, am stärksten bevorzugt für mindestens 24 Monate.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid, und mindestens einem Alkohol zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Gram-negativen Bakterien, insbesondere von Pseudomonaden und deren Verwandten von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln welche mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten, bevorzugt mit einem pH von 8 bis 13.

Ein fünfter Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung eines Gemischs aus mindestens einem nichtionisches Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid, und mindestens einem Alkohol zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Hefen und Schimmelpilzen von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln welche mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten, bevorzugt mit einem pH von 8 bis 13.

Das erfindungsgemäße Mittel kann insbesondere zur Reinigung und Desinfektion harter Oberflächen eingesetzt werden.

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

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

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

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

Der Wassergehalt des erfindungsgemäß wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 20 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 99 Gew.-%, insbesondere 30 bis 98 Gew.-%.

#### Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel enthält Tenside in einer Gesamtmenge von üblicherweise 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,8 bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%. Dabei umfasst hier der Begriff „Tenside“ anionische, kationische, nichtionische und amphotere Tenside.

Das erfindungsgemäße Mittel umfasst mindestens ein kationisches Tensid, umfassend mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung; und mindestens ein nichtionisches Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid. In einer bevorzugten Ausführungsform können weitere kationische und/oder nichtionische Tenside vorhanden sein. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können zusätzlich amphotere Tenside vorhanden sein. Amphotere Tenside werden in der vorliegenden Anmeldung unter dem Oberbegriff „Additive“ offenbart. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel frei von anionischen Tensiden.

#### Nichtionische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel enthält mindestens ein Aminoxid und kann gegebenenfalls zusätzlich ein oder mehrere davon verschiedene nichtionische Tenside enthalten. Die nichtionischen Tenside liegen üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% vor.

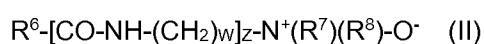
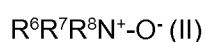
Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxyate wie Polyglykoether, Fettalkoholpolyglykoether, Alkylphenolpolyglykoether, endgruppenverschlossene Polyglykoether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid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

#### Fettalkoholpolyglykoether

Unter Fettalkoholpolyglykoethern sind erfindungsgemäß mit Ethylen (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C<sub>10-22</sub>-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise ethoxylierte C<sub>10-18</sub>-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 7, beispielsweise C<sub>10-16</sub> Fettalkoholethoxylate mit 7 EO, C<sub>12-14</sub>-Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C<sub>12-14</sub>-Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO.

#### Aminoxide

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



in der

R<sup>6</sup> ein gesättigter oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe -CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>- an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, steht, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> unabhängig voneinander ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z. B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind in der WO 2008/046778 A1 offenbart, auf die explizit Bezug genommen wird. Bevorzugte Aminoxide sind beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide, N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, C<sub>10-16</sub>-Dimethylaminoxid, C<sub>10-16</sub>-Diethylaminoxid, C<sub>10-16</sub>-Dihydroxyethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, C<sub>10</sub>-Dimethylaminoxid (Ammonyx® DO), Myristyl-/Cetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

#### Zuckertenside

Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen welche gegebenenfalls zusätzlich enthalten sein können, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glyceringlykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise C<sub>1-22</sub>-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<sub>6-22</sub>-Fettsäure.

#### Zuckeramide

Besonders bevorzugte Zuckeramide genügen der Formel R'C(O)N(R'')[Z], in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Acylrest, mit 5 bis 21, vorzugsweise 5 bis 17, insbesondere 7 bis 15, besonders bevorzugt 7 bis 13 Kohlenstoffatomen, R'' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest, vorzugsweise einen linearen ungesättigten Alkylrest, mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, einen C<sub>1-5</sub>-Alkylrest, insbesondere einen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl oder n-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrest, d h einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

### Alkylpolyglykoside

Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel  $R'O(AO)_a[G]_x$ , 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, z.B. eine Ethylenoxy- oder Propylenoxygruppe, und a für den mittleren Alkoxyierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe  $(AO)_a$  auch verschiedene Alkylenoxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxyierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxyierungs- und Propoxyierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw. anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten R' der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl x gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während x in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte  $x = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R' kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

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

Besonders bevorzugte APG sind nicht alkoxyliert ( $a = 0$ ) und genügen Formel  $RO[G]_x$ , in der R wie zuvor für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest, vorzugsweise Glucoserest,

und x für eine Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1, 1 bis 3, insbesondere 1, 2 bis 1, 6, stehen. Dementsprechend bevorzugte Alkylpolyglykoside sind beispielsweise C<sub>8-10</sub>- und ein C<sub>12-14</sub>-Alkylpolyglucosid mit einem DP-Grad von 1, 4 oder 1, 5, insbesondere C<sub>8-10</sub>-Alkyl-1, 5-glucosid und C<sub>12-14</sub>-Alkyl-1, 4-glucosid.

Eine ebenfalls besonders geeignete Klasse von nichtionischen Tensiden stellen sogenannte Biotenside dar, bei denen es sich um Glycolipide mikrobiellen Ursprungs, beispielsweise Sophorolipide, Rhamnolipide, Glucoselipide, Cellobioselipide oder Trehaloselipide handelt. Glycolipide im engeren Sinn sind Verbindungen, in denen eine oder mehrere Monosaccharideinheiten glycosidisch mit einem Lipidanteil verbunden sind. Sie zählen zu den Biotensiden, worunter man oberflächenaktive Stoffe mikrobieller Herkunft versteht, die auf der Basis von Pflanzenöl- oder Zuckersubstraten hergestellt werden können. Beispielsweise werden Sophorolipide fermentativ unter Verwendung von Hefen wie *Candida bombicola* (auch als *Torulopsis bombicola* bekannt), *Yarrowia lipolytica*, *Candida apicola* (*Torulopsis apicola*) und *Candida bogoriensis* produziert, indem man diese auf Zuckern, Kohlenwasserstoffen, Pflanzenölen oder Mischungen davon wachsen lässt. Das unter dem Handelsnamen Sopholiance S von der Firma Soliance erhältliche Sophorolipid wird beispielsweise durch Fermentierung von *Candida bombicola* auf Rapsöl-Methylester und Glucose gewonnen. Rhamnolipide erhält man dagegen von Bakterien der Gattung *Pseudomonas*, insbesondere von *Pseudomonas aeruginosa*, bevorzugt bei Wachstum auf hydrophoben Substraten wie n-Alkanen oder Pflanzenölen. Weitere Glycolipide, etwa Glucoselipide, Cellobioselipide oder Trehaloselipide, werden von wieder anderen Mikroorganismen auf unterschiedlichen Substraten produziert.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein Glycolipid-Biotensid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Sophorolipide, Rhamnolipide, Glucoselipide, Cellobioselipide, Trehaloselipide sowie Gemische derselben. Besonders bevorzugt werden Sophorolipide und/oder Rhamnolipide eingesetzt. Ein bevorzugtes Sophorolipid ist Sopholiance S (ex Soliance). Glycolipide werden bevorzugt in Mengen von 0,0002 bis 8 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C<sub>10-14</sub>-Fettalkohol+1,2PO+6,4EO (Dehydol® 980), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+6EO (Dehydol® LS6), C<sub>8</sub>-Fettalkohol+1,2PO+9EO (Dehydol® O10), C<sub>16/20</sub>-Guerbetalkohol+8EO, n-Butyl-verschlossen (Dehypon® G2084), Gemisch aus mehreren n-Butyl-verschlossenen Niotensiden und C<sub>8/10</sub>-APG (Dehypon® Ke 2555), C<sub>8/10</sub>-Fettalkohol+1PO+22EO-(2-hydroxydecyl)-ether (Dehypon® Ke 3447), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+5EO+4PO (Dehypon® LS 54 G), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+5EO+3PO, methylverschlossen (Dehypon® LS 531), C<sub>12/14</sub>-Fettalkohol+10EO, n-Butyl-verschlossen (Dehypon® LS 104 L), C<sub>11</sub>-Oxoalkohol+8EO (Genapol® UD 088), C<sub>13</sub>-Oxoalkohol+8EO (Genapol® X 089), C<sub>13/15</sub>-Fettalkohol-



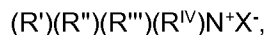
EO-Addukt, n-Butyl-verschlossen (Plurafac® LF 221) und alkoxylierter Fettalkohol (Tegotens® EC11).

#### Kationische Tenside

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere kationische Tenside, umfassend eine quaternäre Ammoniumverbindung. Die Gesamtmenge an kationischem Tensid beträgt üblicherweise 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.-%.

Neben den quaternären Ammoniumverbindungen können auch quaternäre oberflächenaktive Verbindungen mit einer Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe zusätzlich enthalten sein. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Besonders bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen (QAV, INCI: Quaternary Ammonium Compounds) weisen folgende allgemeinen Formel auf:



in der R<sup>I</sup> bis R<sup>IV</sup> gleiche oder verschiedene C<sub>1-22</sub>-Alkylreste, C<sub>7-28</sub>-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X<sup>-</sup> Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

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

Bevorzugte QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid, CAS No 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl-C<sub>12</sub>-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), Dialkyldimethylammoniumchlorid wie Di-n-decyldimethylammoniumchlorid (CAS No 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No 2390-68-3), Dioctyldimethylammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C<sub>8-18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>12-14</sub>-Alkyl-benzylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI PEG-5 Cocomonium Methosulfate, Rewoquat® CPEM).

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

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

#### Lösungsmittel

Das erfindungsgemäße Mittel enthält mindestens einen Alkohol, üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Alkohol ausgewählt aus Monoalkoholen, insbesondere C<sub>1-12</sub>-Alkoholen oder Gemischen davon, vorzugsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol oder Gemischen davon, ganz besonders bevorzugt ist der Alkohol Ethanol. Es kann in einer Ausführungsform vorteilhafterweise zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische, von Alkohol verschiedene, Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 3,5 Gew.-%. Die zusätzlichen, von Alkohol verschiedenen Lösungsmittel, zählen in der vorliegenden Erfindung zu den Additiven.

#### Weitere Additive

Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Additive enthalten. Hierzu zählen beispielsweise amphotere Tenside, Mikrokapseln, Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität, zur Stabilisierung sowie weitere in Reinigungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, von Alkohol verschiedene Lösungsmittel, Parfüm, Perlglanzmittel, Farbstoffe,

Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme sowie pH-Stellmittel.

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

Geeignete zusätzliche Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C<sub>1-20</sub>-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C<sub>2-15</sub>-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind die - einseitig mit einem C<sub>1-6</sub>-Alkanol veretheren - C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykole und Poly-C<sub>2-3</sub>-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül. Weitere beispielhafte Lösungsmittel sind in der WO 2008/046778 A1 offenbart, auf die explizit Bezug genommen wird. Weitere bevorzugte Lösungsmittel sind Alkanolamine, insbesondere Monoethanolamin.

Besonders bevorzugte weitere Lösungsmittel sind die einseitig mit einem C<sub>1-6</sub>-Alkanol veretheren Poly-C<sub>2-3</sub>-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether). Vorzugsweise ist das weitere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ethylenglykol, Propylenglykol sowie Gemischen derselben.

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

#### Wasserlösliche Salze

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

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

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

#### Anionische Tenside

Geeignete anionische Tenside, die zusätzlich enthalten sein können, sind vor allem die Alkylethersulfate und sekundären Alkansulfonate. Daneben können aber auch aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Mittel kann Aniontenside in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten. Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Mittel jedoch frei von anionischen Tensiden.

#### Amphotere Tenside

##### Betaine

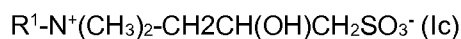
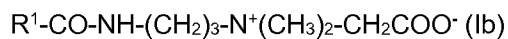
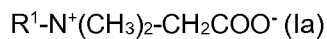
Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliumbetaine, die Sulfobetaine (INCI: Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,  $R^1-[CO-X-(CH_2)_n]_x-N^+(R^2)(R^3)-(CH_2)_m-[CH(OH)-CH_2]_y-Y^{\cdot}$  (I) in der  $R^1$  ein gesättigter oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest, X NH, NR<sup>4</sup> mit dem  $C_{1-4}$ -Alkylrest R<sup>4</sup>, O oder S, n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, x 0 oder 1, vorzugsweise 1, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ein  $C_{1-4}$ -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z B ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,  
y 0 oder 1 und

Y COO, SO<sub>3</sub>, OPO(OR<sup>5</sup>)O oder P(O)(OR<sup>5</sup>)O, wobei R<sup>5</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest ist, ist.

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

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



R<sup>1</sup>-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Id) in denen R<sup>1</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

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

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind z.B. in der WO 2008/046778 A1 offenbart, auf die explizit Bezug genommen wird. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocoamidopropylbetain oder Betain, welches unter dem Handelsnamen Tego® Natural Betaine von der Firma Evonik kommerziell erhältlich ist wird.

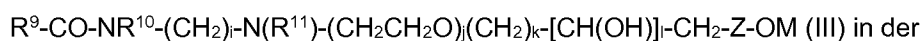
Das erfindungsgemäße Mittel kann ein oder mehrere Betaine in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-% enthalten.

#### Weitere Amphotenside

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

#### Alkylamidoalkylamine

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



R<sup>9</sup> ein gesättigter oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest,

R<sup>10</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, vorzugsweise H,

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

R<sup>11</sup> ein Wasserstoffatom H oder CH<sub>2</sub>COOM (M wie folgt definiert ist),  
 j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,  
 k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,  
 l 0 oder 1, wobei k = 1 ist, wenn l = 1 ist,  
 Z CO, SO<sub>2</sub>, OPO(OR<sup>12</sup>) oder P(O)(OR<sup>12</sup>), wobei R<sup>12</sup> ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest oder M (wie folgt definiert) ist, und  
 M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

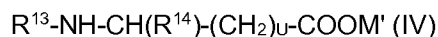
Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis III d,  
 R<sup>9</sup>-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>11</sup>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>-COOM (IIIa)  
 R<sup>9</sup>-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>11</sup>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOM (IIIb)  
 R<sup>9</sup>-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>11</sup>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>M (IIIc)  
 R<sup>9</sup>-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-N(R<sup>11</sup>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-OPO<sub>3</sub>HM (III d) in denen R<sup>11</sup> und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

Beispielhafte geeignete Alkylamidoalkylamine sind z.B die in der WO 2008/046778 A1 offenbarten, auf die explizit Bezug genommen wird.

Ebenfalls geeignete amphotere Tenside sind insbesondere Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C<sub>8/10</sub>-Amidopropylbetain (INCI: Capryl/Capramidopropyl Betaine, Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamidoethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethyletherpropionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI: Sultaine, Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)]-essigsäureamidol-N,N-dimethyl-N-cocos-ammoniumbetain Rewoteric® QAM 50).

#### Alkylsubstituierte Aminosäuren

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der

R<sup>13</sup> ein gesättigter oder ungesättigter C<sub>6-22</sub>-Alkylrest, vorzugsweise C<sub>8-18</sub>-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C<sub>10-16</sub>-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C<sub>12-14</sub>-Alkylrest, R<sup>14</sup> ein Wasserstoffatom H oder ein C<sub>1-4</sub>-Alkylrest, vorzugsweise H,  
 u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und  
 M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),

$R^{15}\text{-N}[(\text{CH}_2)_v\text{-COOM}'' ]_2$  (V) in der

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

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

$M''$  ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B.

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

Natrium sein kann, ist,

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

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

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

$R^{18}$  den Rest einer der 20 natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren  $\text{H}_2\text{NCH}(R^{18})\text{COOH}$ , und  $M'''$  ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

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

$R^{13}\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}'$  (IVa) in der

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

Beispielhafte geeignete alkylsubstituierte Aminosäuren sind in der WO 2008/046778 A1 offenbart, auf welche explizit Bezug genommen wird.

#### Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest  $R^{19}\text{CO}$  einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure  $R^{19}\text{COOH}$  tragen, wobei  $R^{19}$  ein gesättigter oder ungesättigter  $C_{6-22}$ -Alkylrest, vorzugsweise  $C_{8-18}$ -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter  $C_{10-16}$ -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter  $C_{12-14}$ -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden.

Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefasst: Acylderivate, z.B. Natriumcocoylglutamat, Lauroylglutaminsäure, Capryloylglycin oder Myristoylmethylalanin.

#### Amphotensidkombinationen

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt. Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain. Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoteres Tensid aus der Gruppe umfassend Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC6), C<sub>8/10</sub>-Amidopropylbetain (INCI: Capryl/Capramidopropyl Betaine, Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprinamidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (INCI: Sultaine, Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-di-methyl-N-cocos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropylbetain.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 0,1 Gew.-% und weniger als 8 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, weniger als 3 Gew.-% enthalten.

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan® CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (Sokalan® CP 10), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (Sokalan® HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-7608) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878.

#### Das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe

Das erfindungsgemäße Mittel kann einen oder mehrere die Haut positiv beeinflussende Wirkstoffe enthalten. Darunter werden solche Rohstoffe verstanden, die einen sensorischen Effekt, also ein positives Hautgefühl, wie glattere Haut oder ein geringeres Trockenheitsgefühl der Haut bewirken, sowie Wirkstoffe mit positiven biologischen Effekten wie Hautberuhigung oder Hautschutz. Als die Haut positiv beeinflussende Wirkstoffe im Sinne dieser Erfindung können beispielsweise beruhigende, lindernde, glättende, entzündungshemmende oder antioxidativ wirksame Pflanzenextrakte und Vitamine, aber auch Bisabolol, Allantoin, pflegende Wachsdispersionen, pflegende Polymere und weitere in kosmetischen Mitteln eingesetzte Pflege- und Konditioniermittel sowie Gemische dienen.



Die sensorischen, das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffe im Sinne dieser Erfindung, deren Wirkung zumeist schon recht kurzfristig und nach einer bis wenigen Anwendungen spürbar ist, lassen sich hauptsächlich in zwei Gruppen unterteilen, die der quaternären Polymere und die der hautaffinen rückfettenden Wirkstoffe. Bei den quaternären Polymeren kann es sich dabei um synthetische oder auch um natürliche bzw. modifizierte natürliche Polymere handeln. Solche Verbindungen sind in der WO 2008/046778 A1 offenbart, auf welche hiermit explizit Bezug genommen wird. Die sensorischen Wirkstoffe sind vorzugsweise in Mengen von insgesamt 0,01 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, vorhanden.

Neben einem oder mehreren sensorischen Wirkstoffen enthält das erfindungsgemäße Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform zusätzlich einen oder mehrere Wirkstoffe mit positiven biologischen Effekten. Solche Verbindungen sind in der WO 2008/046778 A1 offenbart, auf welche hiermit explizit Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß sind diese Verbindungen vorzugsweise in Mengen von insgesamt 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% vorhanden.

#### Parfüms und Duftstoffe

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel Parfüms und/oder Duftstoffe. Es können alle dem Fachmann bekannten Parfüms und/oder Duftstoffe eingesetzt werden, mit der Maßgabe, dass sie die Eigenschaften des Reinigungsmittels im Wesentlichen nicht negativ beeinflussen.

#### Mikrokapseln

Es kann wünschenswert sein die das Hautgefühl positiv beeinflussende Wirkstoffe oder auch andere empfindliche Wirkstoffe, etwa Parfüms, bis zur Anwendung räumlich getrennt vom eigentlichen Mittel zu halten. Eine elegante Methode zur Einarbeitung solcher empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler oder flüchtiger Inhaltsstoffe besteht im Einsatz von Mikrokapseln, in denen diese Inhaltsstoffe lager- und transportstabil eingeschlossen sind und aus denen sie zur bzw. bei der Anwendung mechanisch, chemisch, thermisch oder enzymatisch freigesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist daher einer oder mehrere der das Hautgefühl positiv beeinflussenden Wirkstoffe und/oder Parfüms und/oder Duftstoffe ganz oder teilweise in Mikrokapseln eingearbeitet.

Mikrokapseln sind mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material (Wirkstoff) niederschlagen. Hierbei wird der Wirkstoff von einer festen Membran schalenartig umhüllt (Mikrokapsel im engeren Sinne) oder von einer Matrix eingeschlossen (Mikrosphäre oder Sphäre). Im Folgenden wird für beide Varianten der Begriff Mikrokapsel im zusammenfassenden Sinne verwendet. Solche Kapseln sind meist mikroskopisch klein (< 50 µm) und werden gelegentlich auch als Nanokapseln oder

Nanosphären bezeichnet, sie lassen sich wie Pulver trocknen. Weiterhin können aber auch größere, mit dem bloßen Auge sichtbare Kapseln oder Perlen (> 0,5 mm), gefüllt mit Wirkstoffen, hergestellt werden. Diese bieten, in das erfindungsgemäße Handgeschirrspulmittel eingearbeitet, einen zusätzlichen optischen Reiz, wenn die Kapseln im Mittel verteilt stabil suspendiert sind, was sich durch die Auswahl geeigneter Tenside und Verdickungsmittel und die Einstellung einer geeigneten Viskosität verwirklichen lässt.

Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Kapseln und Kapselmaterialien bzw. Sphären und Sphärenmaterialien einsetzen, wie z.B. Primasphere® (Chitosan und Agar oder Carboxymethylcellulose) und Primasponge® (Alginat, Chitosan, Agar) der Firma BASF, Hallcrest Microcapsules® (Gelatine, Gummi Arabicum) der Firma Hallcrest, Inc. (US), Coletica Thalaspheeres® (maritimes Collagen) der Firma Coletica (FR), Lipotec Millicapseln® (Alginsäure, Agar-Agar) der Firma Lipotec S.A. (ES), Induchem Unispheres® (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose) und Unicerin® C30 (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose) der Firma Induchem AG (CH), Kobo Glycospheres (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide) und Softspheres® (modifiziertes Agar-Agar) der Firma Kobo (US) sowie Kuhs Probiol Nanospheres (Phospholipide) der Firma Kuhs (DE) und andere. Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt eiförmig bzw. ellipsoid geformt oder insbesondere näherungsweise kugelförmig. Der Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach Wirkstoff und Anwendung zwischen 100 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10 mm liegen. Der bevorzugte Durchmesser liegt im Bereich zwischen 0,1 mm und 7 mm, besonders bevorzugt sind Mikrokapseln mit einem Durchmesser zwischen 0,4 mm und 5 mm. Zur Verbesserung des Erscheinungsbildes können zudem Farbstoffe, Farbpigmente oder Perlglanzkomponenten beigemischt werden.

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

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

#### Polymere und Builder

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

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

#### Viskosität

Die für das erfindungsgemäße Mittel bevorzugte Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 min<sup>-1</sup> - gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ Brookfield LV DV II und Spindel 31 - im Bereich von 10 bis 5000 mPa s, vorzugsweise 50 bis 2000 mPa s, insbesondere 500 bis 1500 mPa s, besonders bevorzugt 600 bis 1000 mPa s. Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann - insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels - durch Verdickungsmittel erhöht und/oder - insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels - durch die enthaltenen wasserlöslichen anorganischen Salze sowie durch Lösungsmittel verringert werden.

#### Verdickungsmittel

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

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymersate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere. Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guarane, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z. B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyloder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von  $2 \cdot 10^6$  bis  $15 \cdot 10^6$  produziert wird und beispielsweise von der Fa Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol® erhältlich ist, z.B. als cremefarbenes Pulver Keltrol® T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol® RD (Readily Dispersable). Ein weiteres bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das ebenfalls mikrobielle Heteropolysaccharid Gellan Gum, das unter aeroben Bedingungen beispielsweise von *Aurimonas elodea* und vor allem von *Sphingomonas paucimobilis*-Stämmen gebildet wird. Gellan Gum kann beispielsweise unter dem Handelsnamen Kelcogel® in verschiedenen Qualitäten von der Firma Kelco bezogen werden

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. Lubrizol unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z B Carbopol® 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000 g/mol), Carbopol® 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000 g/mol) oder Carbopol® 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000 g/mol).

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit  $C_{1-4}$ -Alkanolen gebildeten, Ester, zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Dow unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® erhältlich sind, z B die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn® 33 (vernetzt), Acusol® 810 und Acusol® 830 (CAS 25852-37-3), (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von  $C_{10-30}$ -Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit  $C_{1-4}$ -Alkanolen gebildeten, Ester (INCI: Acrylates/ $C_{10-30}$  Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. Lubrizol unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z B das hydrophobierte Carbopol® ETD2623 und Carbopol® 1382 (INCI Acrylates/ $C_{10-30}$ -Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol® AQUA 30 (früher Carbopol® EX 473).

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

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

#### Dicarbonsäure(salze)

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

Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann - insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew-% - zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew-%. Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

#### Weitere Additive

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

#### pH-Wert

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei der pH-Wert des flüssigen wässrigen Reinigungsmittels vorzugsweise 8 bis 13, bevorzugt 8,5 bis 12, stärker bevorzugt 9 bis 11,5 beträgt. Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew-%, beispielsweise 0,2 Gew-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen

sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat  $2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und Trikaliumcitrat  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Herstellung

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich durch Zusammenrühren der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend. Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside, Wirkstoffe und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengerührt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Anschließend wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt.

#### Verwendung

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen verwenden. Zur Anwendung kann das erfindungsgemäße Mittel aus einer handelsüblichen Flasche dosiert werden. Daneben kann das erfindungsgemäße Mittel auch in Form eines Schaums entweder direkt auf die zu reinigende Oberfläche oder auf einen Schwamm, ein Tuch, eine Bürste oder ein anderes, gegebenenfalls angefeuchtetes, Reinigungshilfsmittel aufgetragen werden. Zur Schaumerzeugung eignet sich in besonderer Weise ein manuell aktivierter Schaumspender, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aerosolsprühsender, selbst Druck aufbauende Sprühsender, Pumpsprühsender und Triggersprühsender, insbesondere Pumpschaumspender, wie sie beispielsweise von der Firma Airspray, der Firma Taplast, der Firma Keltec oder auch der Daiwa Can Company angeboten werden. Neben Triggerflaschen eignen sich auch Pumpsprühsender und Triggersprühsender mit einem Behälter aus Polyethylen, Polypropylen oder Polyethylenterephthalat. Solche Triggerflaschen werden beispielsweise von der Firma Afa-Polytec angeboten. Der Sprühkopf ist vorzugsweise mit einer Schaumdüse ausgestattet. Daneben kann das Mittel auch unter Zusatz eines geeigneten Treibmittels (z.B. n-Butan, ein Propan/Butan-Gemisch, Kohlendioxid, Stickstoff oder ein  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Gemisch) in eine entsprechende Aerosolsprühflasche gefüllt werden. Ein solcher Sprühsender ist jedoch weniger bevorzugt. Soll das Mittel als Schaum dosiert werden, so ist in jedem Fall eine geeignete Viskosität einzustellen, damit das Mittel durch den Sprühsender gefördert werden kann.

## BEISPIELE

## Beispiel 1

Die Lagerstabilität verschiedener Zusammensetzungen gemäß der Erfindung und Vergleichszusammensetzungen wurde gemäß DIN EN 13697:2015-06 ermittelt. Sie wurde einmal nach 24 Monaten Lagerung und ein weiteres Mal nach 24 Monaten Lagerung und 72 h nach der Anwendung gemessen. Die Zusammensetzungen sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben, wobei die Mengenangaben in Gew.-% sind, bezogen auf den Aktivstoff. Die Ergebnisse zur Lagerstabilität sind gleichfalls der Tabelle zu entnehmen.

| Zusammensetzung                                  | E1        | E2        | E3        | E4        | E5        | V1        | V2        | V3        |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| QAV (BAC)  | 0,6       | 0,6       | 0,6       | --        | --        | 0,6       | 0,6       | 0,6       |
| QAV (DDAC)                                       | --        | --        | --        | 0,6       | 0,6       | -         | --        | --        |
| C10-16-Dimethyl-N-O                              | --        | --        | 0,5       | 0,5       | --        | --        | --        | 0,5       |
| C10-16-Diethyl-N-O                               | --        | 0,5       | --        | --        | 0,5       | --        | --        | --        |
| C10-16-Dihydroxyethyl-N-O                        | 0,5       | --        | --        | --        | --        | --        | --        | --        |
| FA C10-16 7 EO                                   | --        | --        | --        | --        | --        | --        | 0,5       | --        |
| Ethanol  | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | --        |
| Monoethanolamin                                  | 0,5       | 0,5       | 0,5       | 0,5       | 0,7       | 0,3       | --        | --        |
| NaOH   | 0,5       | --        | --        | --        | --        | --        | 0,2       | 0,1       |
| Wasser   | ad<br>100 | ad<br>100 | ad<br>100 | ad<br>100 | ad<br>100 | ad<br>100 | ad<br>100 | ad<br>100 |
|  |           |           |           |           |           |           |           |           |
| pH   | 13        | 10,3      | 10,3      | 10,3      | 11,4      | 9,1       | 11,3      | 9,3       |
|  |           |           |           |           |           |           |           |           |
| EN 13697 nach 24 Monaten Lagerung                | ++        | ++        | ++        | ++        | ++        | --        | -         | -         |
| EN 13697 nach 24 Mon. Lagerg., 72 h n. Anwendung | ++        | ++        | ++        | ++        | ++        | --        | --        | -         |

BAC = Benzalkoniumchlorid; DDAC = Di-n-decyldimethylammoniumchlorid; N-O = Aminoxid; FA C10-16 7 EO = C10-16-Fettalkoholether mit 7 Ethoxyleinheiten

E1 bis E5 sind Zusammensetzungen gemäß der Erfindung, V1 bis V3 sind Vergleichsbeispiele.

Alle Beispiele der vorliegenden Erfindung zeigten eine ausgezeichnete Lagerstabilität, während Zusammensetzungen ohne die Kombination einer quaternären Ammoniumverbindung, mindestens eines Aminoxids, und eines Alkohols keine oder nur geringe Lagerstabilität und somit keine oder geringe Wirksamkeit der quaternären Ammoniumverbindung aufwiesen. Insbesondere kann durch

diese spezielle Wirkstoffkombination die Wirksamkeit gegenüber Gram-negativen Bakterien und gegenüber Hefen und Schimmelpilzen erhöht werden.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel umfassend:
  - a) mindestens ein kationisches Tensid, umfassend mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung;
  - b) mindestens ein nichtionisches Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid;
  - c) mindestens einen Alkohol;
  - d) gegebenenfalls Additive; und
  - e) Wasser, welches auf 100 Gew.-% addiert wird, wobei die Summe von a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.
2. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, wobei die quaternäre Ammoniumverbindung ausgewählt ist aus Benzalkoniumchlorid, Benzalkon B, Benzoxoniumchlorid, Cetrimoniumbromid, Benzetoniumchlorid, Dialkyldimethylammoniumchlorid wie Di-n-decyldimethylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumbromid, Dioctyldimethylammoniumchlorid, sowie deren Mischungen, bevorzugt sind die Benzalkoniumchloride mit C<sub>8-18</sub>-Alkylresten, insbesondere C<sub>12-14</sub>-Alkylbenzyltrimethylammoniumchlorid, und Di-n-decyldimethylammoniumchlorid.
3. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2, wobei das Aminoxid ausgewählt ist aus Alkyldimethylaminoxiden, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide oder Mischungen davon, stärker bevorzugt C<sub>6-22</sub>-Alkyldimethylaminoxiden oder C<sub>6-22</sub>-Dihydroxyalkylaminoxiden oder Gemischen davon.
4. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2 oder 3, wobei der Alkohol ausgewählt ist aus C<sub>1-12</sub>-Alkoholen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder iso-Propanol, insbesondere Ethanol.
5. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei dass mindestens eine kationische Tensid und das mindestens eine nichtionische Tensid in einem Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 2:1 vorliegen.
6. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das mindestens eine Additiv d) ausgewählt ist aus Parfümen, Duftstoffen, Lösungsmitteln, welche von Alkohol verschieden sind, wasserlöslichen Salzen, Säuren, Perlglanzmitteln, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, pH-Stellmitteln oder Mischungen davon.
7. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei 0,005 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,3 bis 1,5 Gew.-% a);

- 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,3 bis 3,5 Gew.-% b);  
0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 7,5 Gew.-%, stärker bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% c);  
0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, stärker bevorzugt 2,5 bis 5 Gew.-% d)  
enthalten sind; und  
e) Wasser auf 100 Gew.-% addiert wird,  
wobei sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht des flüssigen wässrigen Reinigungsmittels  
beziehen.
8. Flüssiges wässriges Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der pH-Wert des flüssigen wässrigen Reinigungsmittel 8 bis 13, bevorzugt 8,5 bis 12, stärker bevorzugt 9 bis 11,5 beträgt.
9. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen wässrigen Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, umfassend die Schritte:  
i) Vermischen der Komponenten a), b), c), e) und gegebenenfalls d); und  
ii) Einstellen des gewünschten pH-Wertes durch Zugabe von pH-Stellmitteln und gegebenenfalls Puffersubstanzen.
10. Verwendung eines Gemischs aus  
mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; und  
mindestens einem Alkohol; zur Stabilisierung von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln,  
bevorzugt mit einem pH von 8 bis 13, stärker bevorzugt für mindestens 12 Monate, am  
stärksten bevorzugt für mindestens 24 Monate, welche mindestens eine quaternäre  
Ammoniumverbindung enthalten.
11. Verwendung eines Gemischs aus  
mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; und  
mindestens einem Alkohol; zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Gram-  
negativen Bakterien, insbesondere von Pseudomonaden und deren Verwandten von  
flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln, bevorzugt mit einem pH von 8 bis 13, welche  
mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten.
12. Verwendung eines Gemischs aus  
mindestens einem nichtionischen Tensid, umfassend mindestens ein Aminoxid; und  
mindestens einem Alkohol; zur Steigerung der mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Hefen  
und Schimmelpilzen von flüssigen wässrigen Reinigungsmitteln, bevorzugt mit einem pH  
von 8 bis 13, welche mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2018/064447**

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |   |   |
|--|---|---|
| <i>C11D 1/835</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/48</i> (2006.01)i; <i>A01N 25/30</i> (2006.01)i; <i>A01N 33/12</i> (2006.01)i; <i>C11D 11/00</i> (2006.01)i  |   |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |   |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C11D; A01N  |   |   |
| 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 practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data   |   |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.   |
| X  | US 6159924 A (WELLER JEANNE MARIE [US] ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12)<br>column 8, line 35 - line 50; tables 1,3<br>column 9, line 26 - line 38; claims | 1-12  |
| X  | US 6090771 A (BURT DIANE JOYCE [US] ET AL) 18 July 2000 (2000-07-18)<br>column 9, line 60 - line 67; claims; examples 9-18; tables 1, 4                       | 1-12  |
| X  | US 2002103098 A1 (HARRISON KENNETH ALLEN [US] ET AL) 01 August 2002 (2002-08-01)<br>paragraphs [0048], [0058]; tables 1-3                                     | 1-7,10-12   |
| A  | DE 102010043066 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 03 May 2012 (2012-05-03)<br>paragraph [0051] - paragraph [0054]; claims; examples V4, E2; table 1               | 1-12  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |   |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>09 August 2018</b>   |   | Date of mailing of the international search report<br><b>20 August 2018</b> |
| Name and mailing address of the ISA/EP<br><b>European Patent Office<br/>p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk<br/>Netherlands</b><br>Telephone No. (+31-70)340-2040<br>Facsimile No. (+31-70)340-3016  |   | Authorized officer<br><b>Grittern, Albert</b><br><br>Telephone No.          |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/064447**

| Patent document cited in search report |              |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|--|--------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| US                                     | 6159924      | A  | 12 December 2000                  | AR 035307 A1            | 12 May 2004                       |
|  |              |    |                                   | AU 759102 B2            | 03 April 2003                     |
|  |              |    |                                   | CA 2338424 A1           | 03 February 2000                  |
|  |              |    |                                   | EP 1100858 A1           | 23 May 2001                       |
|  |              |    |                                   | GB 2339795 A            | 09 February 2000                  |
|  |              |    |                                   | US 6159924 A            | 12 December 2000                  |
|  |              |    |                                   | WO 0005330 A1           | 03 February 2000                  |
| -----                                  |              |    |                                   |                         |                                   |
| US                                     | 6090771      | A  | 18 July 2000                      | NONE                    |                                   |
| -----                                  |              |    |                                   |                         |                                   |
| US                                     | 2002103098   | A1 | 01 August 2002                    | AU 4933900 A            | 12 December 2000                  |
|  |              |    |                                   | BR 0011285 A            | 12 March 2002                     |
|  |              |    |                                   | CA 2374368 A1           | 30 November 2000                  |
|  |              |    |                                   | CN 1351647 A            | 29 May 2002                       |
|  |              |    |                                   | EP 1183325 A1           | 06 March 2002                     |
|  |              |    |                                   | GB 2353044 A            | 14 February 2001                  |
|  |              |    |                                   | MX PA01011792 A         | 14 May 2002                       |
|  |              |    |                                   | PL 351741 A1            | 02 June 2003                      |
|  |              |    |                                   | US 2002103098 A1        | 01 August 2002                    |
|  |              |    |                                   | WO 0071662 A1           | 30 November 2000                  |
|  |              |    |                                   | ZA 200109514 B          | 19 November 2002                  |
| -----                                  |              |    |                                   |                         |                                   |
| DE                                     | 102010043066 | A1 | 03 May 2012                       | DE 102010043066 A1      | 03 May 2012                       |
|  |              |    |                                   | EP 2633019 A1           | 04 September 2013                 |
|  |              |    |                                   | ES 2613983 T3           | 29 May 2017                       |
|  |              |    |                                   | HU E033201 T2           | 28 November 2017                  |
|  |              |    |                                   | PL 2633019 T3           | 30 June 2017                      |
|  |              |    |                                   | US 2013237470 A1        | 12 September 2013                 |
|  |              |    |                                   | WO 2012055775 A1        | 03 May 2012                       |
| -----                                  |              |    |                                   |                         |                                   |

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/064447

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C11D1/835 C11D3/48 A01N25/30 A01N33/12 C11D11/00  
 ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C11D A01N

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* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 6 159 924 A (WELLER JEANNE MARIE [US] ET AL) 12. Dezember 2000 (2000-12-12)<br>Spalte 8, Zeile 35 - Zeile 50; Tabellen 1,3<br>Spalte 9, Zeile 26 - Zeile 38; Ansprüche<br>----- | 1-12               |
| X          | US 6 090 771 A (BURT DIANE JOYCE [US] ET AL) 18. Juli 2000 (2000-07-18)<br>Spalte 9, Zeile 60 - Zeile 67; Ansprüche;<br>Beispiele 9-18; Tabellen 1, 4<br>-----                     | 1-12               |
| X          | US 2002/103098 A1 (HARRISON KENNETH ALLEN [US] ET AL) 1. August 2002 (2002-08-01)<br>Absätze [0048], [0058]; Tabellen 1-3<br>-----   | 1-7,<br>10-12      |
| A          | DE 10 2010 043066 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 3. Mai 2012 (2012-05-03)<br>Absatz [0051] - Absatz [0054]; Ansprüche;<br>Beispiele V4, E2; Tabelle 1<br>-----                      | 1-12               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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 | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 9. August 2018                                      | 20/08/2018   |

|  |   |
|--|---|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Grittern, Albert |
|--|---|

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/064447

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6159924   | A                             | 12-12-2000                        | AR 035307 A1 12-05-2004       |
|  |                               |                                   | AU 759102 B2 03-04-2003       |
|  |                               |                                   | CA 2338424 A1 03-02-2000      |
|  |                               |                                   | EP 1100858 A1 23-05-2001      |
|  |                               |                                   | GB 2339795 A 09-02-2000       |
|  |                               |                                   | US 6159924 A 12-12-2000       |
|  |                               |                                   | WO 0005330 A1 03-02-2000      |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 6090771   | A                             | 18-07-2000                        | KEINE                         |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2002103098                                      | A1                            | 01-08-2002                        | AU 4933900 A 12-12-2000       |
|  |                               |                                   | BR 0011285 A 12-03-2002       |
|  |                               |                                   | CA 2374368 A1 30-11-2000      |
|  |                               |                                   | CN 1351647 A 29-05-2002       |
|  |                               |                                   | EP 1183325 A1 06-03-2002      |
|  |                               |                                   | GB 2353044 A 14-02-2001       |
|  |                               |                                   | MX PA01011792 A 14-05-2002    |
|  |                               |                                   | PL 351741 A1 02-06-2003       |
|  |                               |                                   | US 2002103098 A1 01-08-2002   |
|  |                               |                                   | WO 0071662 A1 30-11-2000      |
|  |                               |                                   | ZA 200109514 B 19-11-2002     |
| -----  |                               |                                   |                               |
| DE 102010043066                                    | A1                            | 03-05-2012                        | DE 102010043066 A1 03-05-2012 |
|  |                               |                                   | EP 2633019 A1 04-09-2013      |
|  |                               |                                   | ES 2613983 T3 29-05-2017      |
|  |                               |                                   | HU E033201 T2 28-11-2017      |
|  |                               |                                   | PL 2633019 T3 30-06-2017      |
|  |                               |                                   | US 2013237470 A1 12-09-2013   |
|  |                               |                                   | WO 2012055775 A1 03-05-2012   |
| -----  |                               |                                   |                               |