(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
26. März 2009 (26.03.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/037349 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 17/00 (2006.01) *C11D 11/00* (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) *C09D 9/00* (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01) *C09D 9/04* (2006.01)
C11D 3/50 (2006.01) *A61Q 3/04* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/062573

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2008 (19.09.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07116792.8 19. September 2007 (19.09.2007) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BUBBLES & BEYOND GMBH** [DE/DE]; Karl-Heine-Str. 99, 04229 Leipzig (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SCHUMANN, Dirk** [DE/DE]; Nonnenstr. 2B, 04229 Leipzig (DE). **SURKOW, Rainer** [DE/DE]; Erlenstr. 9, 04105 Leipzig (DE).

(74) Anwälte: **ZIEBIG, Marlene K.** usw.; Wallstrasse 58/59, 10179 Berlin (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) Title: FORMULA FOR REMOVING COLOR COATS AND VARIOUS SOIL LAYERS FROM SURFACES, METHOD FOR PRODUCING THE AGENT, AND METHOD FOR CLEANING

(54) Bezeichnung: FORMULIERUNGEN ZUR ENTFERNUNG VON FARBSCHICHTEN UND DIVERSEN SCHMUTZSCHICHTEN VON OBERFLÄCHEN, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES MITTELS UND VERFAHREN ZUR REINIGUNG

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning agent, characterized in that the cleaning agent comprises a microemulsion or a fluid nanophase system, and has the following components: a) at least one non-water-soluble substance having a solubility in water of less than 4 g per liter; b) at least one amphiphile substance, NP-MCA, that has no tenside structure, does not form structures on its own, has a solubility in water or oil between 4 g and 1000 g per liter, and preferably does not accumulate at the oil-water boundary, with the provision that NP-MCA is not selected from among 2-Ethyl-1,3-Hexanediol, 2-Methyl-2,4-Pentanediol, 2-(n-Butyl)-2-Ethyl-1,3-Propanediol and/or 1,2-Diols; c) at least one anionic, cationic, amphoteric and/or non-ionic tenside; d) water and/or a water-soluble solvent having hydroxyl functionality and, optionally, additives.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel eine Mikroemulsion oder ein fluides Nanophasensystem aufweist und die folgenden Bestandteile umfasst: a) mindestens eine wasserunlösliche Substanz mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 4g pro Liter; b) mindestens eine amphiphile Substanz, NP-MCA, die keine Tensidstruktur aufweist, alleine nicht strukturbildend ist, deren Löslichkeit in Wasser bzw. Öl zwischen 4g und 1000g pro Liter beträgt und die sich nicht bevorzugt an der Öl-Wasser-Grenzfläche anreichert, mit der Maßgabe, dass NP-MCA nicht ausgewählt ist aus 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2-Methyl-2,4-Pentandiol, 2-(n- Butyl)-2-Ethyl-1,3-Propandiol und/oder aus 1,2-Diolen; c) mindestens ein anionisches, kationisches, amphoteres und /oder nicht-ionisches Tensid; d) Wasser und/oder ein Wasserlösliches Lösungsmittel mit Hydroxyfunktionalität und ggf. Hilfsstoffe.

WO 2009/037349 A2

Formulierungen zur Entfernung von Farbschichten und diversen Schmutzschichten von Oberflächen, Verfahren zur Herstellung des Mittels und Verfahren zur Reinigung

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Reinigungsmittel, ein Verfahren zu deren Herstellung und ein Verfahren zur Reinigung verschiedener Oberflächen, speziell wenn diese in erwünschter oder unerwünschter Weise mit Schmutz, Lacken und Farben, Farbsprays, Lack- bzw. Filzstiften oder anderen farblichen Oberflächenbeschichtungen behandelt wurden. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel dient insbesondere zur Entfernung von Graffiti von glatten und/oder porösen Untergründen, zum Abbeizen von Lacken von Metall-, Holz- oder Glasoberflächen, zur Schmutzentfernung, zur Entfernung von Kosmetik, zur Haarentfärbung und zur Entfernung von Nagellack. Die Reinigungswirkung der erfindungsgemäßen Mittel besteht dabei in einer Fragmentierung der Schmutz- oder Farbschichten und deren Ablösen vom Untergrund, wobei ein Verschmieren weitgehend vermieden wird. Ermöglicht wird dies durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung speziell erweiterter Mikroemulsionen.

Anfang der siebziger Jahre breitete sich, von New York ausgehend, im Zuge der Hip-Hop Kultur das Besprühen und Bemalen von Wänden und anderen Oberflächen aus. Nach einer Schätzung des Deutschen Städtetages (April 2002) beläuft sich der volkswirtschaftliche Schaden durch Graffiti in Deutschland auf etwa 200 Millionen Euro, hinzu kommen etwa 50 Millionen bei den U- und S-Bahnen und der Deutschen Bahn. Auch wenn in vielen Fällen gut ausgearbeitete Graffiti (sog. „High-Graffiti“ oder „Masterpiece“) eine Kunstform darstellen, handelt es sich im deutlich überwiegenden Teil um Schmierereien (sog. „Tags“) und damit um Sachbeschädigung. Die bisherigen kommerziell erhältlichen Graffitientferner helfen nur bedingt oder gar nicht. Sie sind meist nur auf glatten Flächen wirksam und benötigen eine lange Einwirkzeit von in der Regel 30 Minuten bis zu 2 Stunden. In

gewissen Fällen wird sogar eine Einwirkzeit von bis zu 24 Stunden und eine anschließende Behandlung mit einem Hochdruckreiniger mit 90 °C heißem Wasser mit einem Druck von 150 bar empfohlen.
Die Anforderungen an einen Graffitientferner sind sehr hoch, da das Mittel auf unterschiedlichen Untergründen wirken muss und Graffitifarben zudem sehr uneinheitlich in ihrer Zusammensetzung sind. Graffiti-Farben und Beschichtungen besitzen keine einheitliche Zusammensetzung, d.h. die Bindemittel variieren je nach Herstellerfirma, dem Anwendungszweck der Farbe und selbst innerhalb von Artikelserien. Nähere Auskünfte der Herstellerfirmen zu den Bestandteilen ihrer Farbprodukte werden in der Regel nicht erteilt.

Die besprühten oder bemalten Untergründe sind meist aus Beton, Putz, Ziegel und Klinker, aber auch aus Feinkeramik und Natursteinen, wie Marmor oder Sandstein. Bei porösen Untergründen dringen die Farben in die Poren und Mauerfugen ein, so dass ein Entfernen nur schwer möglich ist. Einfacher zu reinigen sind glatte Oberflächen, wie lackierte oder unlackierte Metalle, Kunststoffe oder Glas.

Neben dem Untergrund entscheiden auch die Farbpigmente über den Aufwand der Farbentfernung. Zum einen hinterlassen dunkle Farbtöne bereits rein optisch einen auffälligen Farbschatten auf hellen Wänden, zum anderen werden feinere Pigmentpartikel leichter in Poren eingetragen und verbleiben dann darin. Farbschatten werden teilweise auch durch Pigmente mit ungenügender „Echtheit“ erzeugt. Hier sind die Pigmente nicht völlig unlöslich, so dass Pigment-Moleküle z.B. in einen lackierten Untergrund oder durch einen Neuanstrich migrieren und führen u.a. zum sog. „Durchbluten“.

Zu den feinteiligen Pigmenten gehören v.a. die Ruße (schwarz) und Phthalocyanine (grün bis blau) sowie einige andere organische Pigmente. Bei einfach aufgebauten organischen Pigmenten finden sich auch häufig solche, die zum Durchbluten neigen. In der Regel besitzen die weißen, gelben und roten Pigmente auf mineralischer Basis (Titandioxid, Eisenoxide etc.), Ultramarin und Metallic-Pigmente (Aluminium, Bronzen) größere Partikeldurchmesser und lassen sich daher leichter aus dem

Bindemittel herauslösen.

Die eingesetzten Bindemittel der Graffitifarben können Alkydharze sein mit unterschiedlichem Aufbau (z.B. Polyester- bzw. Fettsäureart und -gehalt), Harze, modifizierte oder vollsynthetische Kautschuke, Celluloseester, Aldehydkondensate oder viele anderen Polymerisate. Bei lösungsmittelfreien, wassermischbaren Sprayfarben sind es häufig Acryl- oder Polyvinylacetat-Dispersionen, manchmal auch alkalisch gelöste Acrylharze.

Die Graffitientfernung ist ein spezieller Fall der Lackentfernung und des Abbeizens. Die Aufgabe der Lackentfernung bei gleichzeitigem Schutz des Untergrundes ist in beiden Fällen gleich. Im Gegensatz zur Graffitientfernung ist die Lackentfernung oder das Abbeizen allerdings mit weniger schwierigen, d.h. porösen oder stark strukturierten Untergründen verbunden, dafür müssen hier oft auch vernetzte Lacksysteme oder koaleszierte Hochpolymerpartiken aus Dispersionsfarben entfernt werden, die sich durch eine Unlöslichkeit in Lösungsmitteln und in einer besonders guten Haftung zum Untergrund auszeichnen.

Seit Jahrzehnten wurden für die Lackentfernung universell wirkende Formulierungen verwendet, nämlich starke Lösungsmittel, allen voran Dichlormethan. Auf Grund der Toxizität dieses chlorierten Kohlenwasserstoffs und einem verstärkten Umweltbewusstsein der Gesellschaft sind diese Lösungsmittel und verwandte Kohlenwasserstoffe heutzutage nicht mehr ohne weiteres einsetzbar. So beschäftigen sich in Deutschland die Technischen Regeln für Gefahrstoffe TRGS 6123 eingehend mit möglichen Ersatzstoffen und Verfahren für Dichlormethan. Alternative halogenfreie Abbeiz-Formulierungen haben häufig den Nachteil, dass sie länger Einwirkungszeiten benötigen, teilweise hochgradig entflammbar sind und nicht bei jedem Lacksystem ein gleichermaßen gutes Ablösen zeigen. Gerade die letztgenannte Problemstellung zeigt sich heutzutage häufiger, da immer mehr wasserbasierte Lackformulierungen auf den Markt kommen, die gänzlich andere Solubilisierungseigenschaften erwarten, als die bisher verwendeten Lösungsmittel-basierten Lacksysteme. Für die heutige Vielzahl an Lacksystemen werden also

Formulierungen zur Lackentfernung benötigt, die sowohl hydrophile wie auch hydrophobe Lösungseigenschaften aufweisen. Die Lackentfernung betrifft im übrigen nicht nur das Ablösen von aufgetrockneten Lackschichten, sondern auch die Entfernung von frischen Lackformulierungen, wie sie in weiten Anwendungsfällen auftreten, vom Malerhandwerk bis zur Druckfarbenindustrie.

Ein spezielles Gebiet der Lackentfernung ist die Entfernung von Nagellack. Bei der Entfernung von kosmetischen Nagellacken tritt infolge der Einwirkung von gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in den weitaus meisten Fällen eine Entfettung und ein Auslaugen der Nägel sowie der umliegenden Hautpartien auf. Dies macht sich in Form eines Weißwerdens von Nägeln und Haut bis hin zu brüchigen und glanzlosen Nägeln bei der Daueranwendung von Nagellackentferner bemerkbar. Seit vielen Jahrzehnten werden daher bereits verschiedene Vorschläge gemacht, um diese Effekte zu vermeiden oder gar zu verhindern. Obwohl es bekannt ist, dass die Entfettung und der Entzug von wichtigen Aufbaustoffen aus dem Nagel durch die Lösungsmittel erfolgt, wurden und werden immer noch Aceton, Ethylacetat, Butylacetat und ähnliche in Nagellackentfernern eingesetzt.

Um Graffiti zu entfernen, werden im Stand der Technik neben mechanischen Verfahren wie Sandstrahlen, Trockeneisstrahlen oder der Laserablation meist flüssige oder gelartige Graffitientferner verwendet. Der Vorteil der Graffitientferner ist die schnelle Möglichkeit eines Auftrags und die dann beginnende gleichzeitige Wirkung auf das Ablösen der Farbe auf größeren Flächen, während mit den mechanischen nur lokal die Farbe abgelöst werden kann. Die bisherigen Graffitientferner enthalten einzelne Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, die die Aufgabe haben, die Bindemittel des Graffiti-Lacks physikalisch zu lösen. In einigen Graffitientfernern sind die Lösungsmittel in Wasser emulgiert. Die oft dünnflüssigen Lösungsmittel oder Emulsionen werden dabei gegen ein Ablaufen an senkrechten Oberflächen meist durch Additive verdickt.

Typisch für konventionelle Graffitientferner sind nachfolgende Lösungsmittel, die alle in der Liste der Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 612, März 2002) zu

finden sind. Häufig sind es Ester, wie z.B. kürzere und/oder längere Fettsäureester, wie z.B. Methyloleat bzw. Fettsäuregemische wie Rapsölfettsäuremethylester („Biodiesel"), sowie verschiedene Dicarbonsäureester, z.B. sog. Dibasenester (DBE-Ester). EP 1772 496 A1 verwendet solche Methylester, wie auch Cyclohexanon, teilweise in (Mikro-)Emulsion zum Auflösen der Graffitifarben. Ab und zu werden auch Milchsäureester eingesetzt. Verbreitet ist auch die Verwendung von Glykolderivaten, wie Propylencarbonat, 1-Methoxy-2-propanol oder 2-Methoxy-1-methylethylacetat.

Strukturell ähnlich ist hier auch das in der Offenlegungsschrift DE 10 2004 015 092 A1 beschriebene Ethyl-3-ethoxypropionat. Ethyl-3-ethoxypropionat wurde aber auch bereits schon viele Jahre zuvor in DE 691 28 887 T2 (EP 0 551 378 B1) zur Aktivierung der stark polaren, aprotischen Lösungsmittel 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und Gamma-butyrolacton eingesetzt. Gerade das 1-Methyl-2-pyrrolidon ist ein bekanntes und ausgezeichnetes Lacklösemittel, welches entweder in reiner Form oder in Mischungen mit anderen Lösemitteln in vielen Abbeizer sowie Graffitientfernern eingesetzt wird. So beschreibt DE 695 21 333 T1 den Einsatz von 1-Methyl-2-pyrrolidon, aber auch anderen Pyrrolidonen in Mengen von 1 bis 60 Gew.-% in der Formulierung. Auch das dem Gamma-butyrolacton strukturell nahestehende Tetrahydrofuran wird in Graffitientfernern verwendet. Um 1-Methyl-2-pyrrolidon zu ersetzen wird in der Offenlegungsschrift DE 10 2004 012 751 A1 das 1-Ethyl-2-pyrrolidon beschrieben, welches auch bereits schon Bestandteil von DE 695 21 333 T1 war. Als strukturell sehr ähnlich zu den Pyrrolidonen kann auch das N-Methylcaprolactam aus Offenlegungsschrift DE 102004015182 A1 angesehen werden.

Dichlormethan und Gamma-butyrolacton sind aufgrund ihrer umwelt- bzw. gesundheitlich bedenklichen Wirkung zu vermeiden. Aber auch 1-Methyl-2-pyrrolidon ist in der jüngsten Zeit in Verdacht geraten teratogen zu wirken. Viele Graffitientferner und Abbeizer beinhalten oft größere Mengen an NMP, da es für die Entlackung hervorragende geeignet ist und bis vor kurzem als toxikologisch wenig bedenklich galt. Unabhängig davon, ob sich die Verdachtsmomente in Zukunft

erhärten, ist sein vollständiger Ersatz auch aus Sicht der Produktvermarktung sinnvoll.
Kurzkettige Lösungsmittel-Moleküle dringen oft schnell in die Bindemittel der Graffiti-Farben ein, verdunsten in den meisten Fällen aber auch wieder schnell. Langkettige Lösungsmittel-Moleküle benötigen für diesen Vorgang häufig wesentlich mehr Zeit (z. B. zwischen etwa 20 Minuten bis 2 Stunden) und führen zu einem Anquellen der Beschichtungen, so dass diese danach mechanisch leichter vom Untergrund abgerieben werden können.

Nachteilig an einzelnen Lösungsmitteln und selbst bei Lösungsmittel-Gemischen ist, dass aufgrund der Komplexität des Lösevorgangs, welcher bis heute besonders im Hinblick auf das Lösen von Lacken oder Polymeren noch nicht komplett in seinen Einzelheiten verstanden ist, nicht alle Bindemittel-Typen gleichermaßen gut gelöst werden können. Dies macht sich dann bemerkbar, wenn man versucht verschiedene Graffiti-Farben mit demselben Entferner-System zu lösen. Aus einer breiten Palette von verschiedenen Aerosol-Farben lassen sich immer einige davon nicht zufriedenstellend vom Untergrund ablösen.

Selbst im Fall eines gelungenen Lösevorgangs besteht ein weiterer Nachteil von Lösungsmitteln darin, dass das Bindemittel der Graffiti-Farbe stark verdünnt und mitsamt den Farbpigmenten über den ursprünglichen Rand des Graffito hinaus verteilt wird. Sofern der Untergrund nicht glatt ist, sondern eine strukturierte Oberfläche besitzt, bleiben in vielen Fällen Reste des Bindemittels und v.a. die Farbpigmente in feinsten Ritzen und Poren hängen. Dies macht sich später in Form eines farbigen „Schattens“ bemerkbar, der nur sehr schwer bis überhaupt nicht mehr zu entfernen ist. Der Untergrund muss wohlgemerkt dabei gar nicht porös und saugfähig wie die meisten Putze an Hauswänden sein, auch an glasierten rauen Kacheln, Keramiken oder Klinkern lässt sich diese Schattenbildung beobachten.

Da man bei zu entfernenden Graffiti-Farben am Schadensort nicht die Pigment-Bindemittel-Zusammensetzung erkennen kann, muss ein Graffitientferner ein möglichst breites Spektrum an Lösungsfähigkeit besitzen. Wie oben angemerkt

können dies auch Lösungsmittel-Gemische nicht vollständig erzielen. Es muss also ein System gefunden werden, womit sich eine große Anzahl an unterschiedlichen Bindemitteln vom Untergrund ablösen lassen. Das System sollte die Graffitifarben in einer kurzen Zeit, z. B. innerhalb von 10 Minuten, maximal bis zu einer halben Stunde anlösen und vom Untergrund möglichst ohne Farbschatten entfernen können. Der Graffitientferner sollte keine giftigen oder langfristig gesundheits- bzw. umweltproblematischen Stoffe enthalten, namentlich keine organischen Halogen-Verbindungen (wie Dichlormethan), kein Gamma-Butyrolacton und möglichst auch keine N-Alkyl-pyrrolidone, aber auch keine starken Säuren oder Basen.

Ebenso wie bei Graffitientfernern sollten Abbeizer keine giftigen oder langfristig gesundheits- bzw. umweltproblematischen Stoffe enthalten, namentlich keine organischen Halogen-Verbindungen wie Dichlormethan, kein Gamma-Butyrolacton und möglichst auch keine N-Alkyl-pyrrolidone. Ebenso sollten starken Säuren oder Basen vermieden werden. Die breite Anwendbarkeit und die schnelle Wirkung gelten bei Dichlormethan-haltigen Abbeizern immer noch als vorteilhaft. Dichlormethan-freie Mittel benötigen jedoch oft deutlich längere Einwirkungszeiten, teilweise bis über 24 Stunden. Auch wenn dadurch andere größere Tiefenwirkung erzielt wird, sind solche langen Zeiträume inakzeptabel. Daneben bleibt das Problem des Verschmierens durch den Einsatz von Lösungsmitteln oder deren Gemischen. Ein geeigneter Abbeizer sollte daher nicht umwelt- und gesundheitsgefährdend sein, das heißt keines der oberen genannten Lösungsmittel, Säuren oder Basen enthalten, in möglichst kurzer Zeit auf eine sehr breite Palette an Farben und Bindemittel wirken, kein Verschmieren der Altlacke herbeiführen, die verschiedenen Untergründen nicht angreifen und möglichst mit Wasser entfernbar sein.

Wie im Fall der Graffiti-Entfernung und Lackentfernung ist auch bei der Nagellack-Entfernung – hier jedoch durch die kosmetische Anwendung im Besonderen – die Auswahl an möglichst wirkungsvollen einerseits und möglichst umwelt- und gesundheitsschonenden Inhaltsstoffen andererseits notwendig. Der Einsatz von Lösungsmitteln wie Dichlormethan (DE 1089515) oder Tetrachlormethan (DE 830094) bzw. ähnlich halogenierte Kohlenwasserstoffe ist in heutigen

Formulierungen undenkbar. Aber auch über lange Zeit in Nagellackentfernern verwendete Lösungsmittel, wie z.B. gamma-Butyrolacton (GBL) existieren seit kurzer neue Erkenntnisse über ihre negativen Auswirkungen auf die Gesundheit.
Der moderne Verbraucher erwartet von einem Nagellackentferner mittlerweile nicht nur die Funktionen der Reinigung und Pflege von Nägel und Hautpartien, sondern auch unbedenkliche und sensorisch dezente Inhaltsstoffe. Gerade in den letzten Jahren ist eine zunehmende Sensibilisierung der Verbraucher gegenüber den stechenden oder scharfen Gerüchen von Lösungsmitteln in einer Vielzahl von Produkten aufgetreten. Dies trifft insbesondere für die am häufigsten in Nagellackentfernern verwendeten Lösungsmittel zu, wie Aceton, Ethylacetat, Butylacetat, Ethyllactat, etc.
Auch wenn sich diese Lösungsmittel in Nagellackentfernern durch ihre schnelle Wirksamkeit und relativ geringe Toxizität bewährt haben, so ist doch ihr Ersatz auf Grund der charakteristischen Gerüche und der immer noch bestehenden Problematik der Haut- und Nagel-Entfettung dringend angeraten. Der mittlerweile in so genannten umweltverträglichen Produkten enthaltene Bio-Ethanol ist wiederum keine geeignete Alternative als Lösungsmittel, da sich nur spezielle Nagellacke damit entfernen lassen, so dass ein komplett neues Wirksystem gefunden werden muss, das alle oben genannte Ansprüche erfüllt.
Ein Nagellackentferner sollte also in der Lage sein, die aufgetragenen Beschichtungen schnell und sauber vom Nagel zu entfernen, ohne die oben genannten Schadensbilder zu verursachen. Stark entfettende Lösungsmittel sollten nicht oder nur in geringen Mengen eingesetzt werden, rückfettende und Feuchtigkeit spendende Substanzen sollten in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, dürfen aber nicht die Entfernung des Lackes behindern oder verzögern. Wie im Fall von Aerosol-Farben und anderen Farbmitteln, mit denen Graffiti erzeugt werden, existieren eine Reihe von polymeren Lackbindemitteln die in den Formulierungen von Nagellack Anwendung finden. Ein geeigneter Nagellackentferner muss neben der Nagelpflege auch in der Lage sein, alle diese unterschiedlichen Lackzusammensetzungen gleichermaßen gut vom Untergrund abzulösen. Ebenso wie im Fall des Graffitientferners, jedoch in diesem Anwendungsfall von etwas geringerer Bedeutung, sollten beim Einsatz des Nagellackentferners die Farbmittel

nicht verschmiert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, ein Reinigungsmittel für eine breite Palette baulicher Untergründe und auch für Haut, Haare und Fingernägel zur Verfügung zu stellen, das ein schnelles und gründliches Entfernen der Farbe oder des Lackes ohne Verschmieren gewährleistet. Das Reinigungsmittel sollte nicht umwelt- oder gesundheitsgefährdend sein und eine breite Palette an Farben und Lacken lösen.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch Bereitstellung eines Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel eine Mikroemulsion oder ein fluides Nanophasensystem aufweist und die folgenden Bestandteile umfasst:

a) mindestens eine wasserunlösliche Substanz (Öl) mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 4g pro Liter;

b) mindestens eine amphiphile Substanz, NP-MCA, die keine gerichtete hydrophil-hydrophobe Tensidstruktur aufweist, alleine nicht strukturbildend, d.h. nicht Mizellen-bildend ist, deren Löslichkeit in Wasser bzw. Öl zwischen 4g und 1000g pro Liter beträgt und die sich nicht bevorzugt an der Öl-Wasser-Grenzfläche anreichert, mit der Maßgabe, dass NP-MCA nicht ausgewählt ist aus 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2-Methyl-2,4-Pentandiol, 2-(n-Butyl)-2-Ethyl-1,3-Propandiol und/oder aus 1,2-Diolen;

c) mindestens ein anionisches, kationisches, amphoteres und /oder nicht-ionisches Tensid;

d) Wasser und/oder ein Wasserlösliches Lösungsmittel mit Hydroxyfunktionalität

und ggf. Hilfsstoffe,

In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Reinigungsmittel eine weitere amphiphile Substanz umfassen.

Mehrkomponentensysteme vom Typ Wasser, wasserunlösliche Substanz (Öl),

Tensid und ggf. Cotensid, die sich spontan bilden und als Mehrstoffsysteme in Erscheinung treten, sind als Mikroemulsionen bekannt. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, nanostrukturierte Fluide, die zumindest aus Wasser oder einer wasserähnlichen Flüssigkeit (z.B. Glycerin), Öl und einem Tensid bestehen. Mikroemulsionen enthalten teilweise noch Cotenside und (bei der Verwendung ionischer Tenside) ggf. noch Salze. Die Strukturgrößen der Mikroemulsionen liegen meist zwischen 10 bis 200 nm. Im Gegensatz zu den kinetisch stabilen Emulsionen oder Nanoemulsionen neigen die thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen nicht zum Aufrahmen durch Partikelkoaleszenz. In Mikroemulsionen zerfallen kurzfristig entstandene größere Strukturen einige Zeit später wieder in kleinere Mizellen. Daraus folgt, dass sich Mikroemulsionen durch ihre thermodynamische Stabilität auch ohne Durchmischen von selbst bilden. Im Gegensatz zu Emulsionen treten in Mikroemulsionen nicht nur kugelförmige Mizellen, sondern auch elongierte Mizellen (wurmartige Mizellen) und diverse Netzwerk-artige Strukturen auf. Im günstigsten Fall existiert in einer Mikroemulsion eine bikontinuierliche Struktur. Hier durchdringen sich Wasser- und Ölphase über Schwamm-ähnliche Grenzflächen aus Tensiden und ggf. Cotensiden.

Durch die erfindungsgemäße weitere Zugabe von amphiphilen Substanzen, sogenannten NP-MCA (nanophase-forming mixed-chain structure amphiphile), die nicht der hydrophil-hydrophoben Struktur oder Eigenschaften von Tensid bzw. Cotensid folgen, kann eine Erweiterung des einphasigen kolloiddispersen Bereichs der Mikroemulsion erreicht und eine Veränderung der Eigenschaften eingestellt werden.
Überraschend wurde ferner festgestellt, dass die Zugabe von NP-MCAs eine Erweiterung des thermodynamisch stabilen, einphasigen Existenzbereichs der nanostrukturierten Systeme bewirkt. Das war um so überraschender, da die Fachwelt bisher davon ausgegangen war, dass je unterschiedlicher die lipophilen und die hydrophilen Teile hinsichtlich ihrer Löslichkeit in der jeweiligen entgegengesetzten Phase sind, desto eher können sich Mikroemulsionen ausbilden. Daher hat der Fachmann zur Herstellung so genannter Mikroemulsionen grundsätzlich Öle und hydrophile Bestandteile genommen, die sich möglichst wenig

ineinander lösen. Folglich wurden gemäß dem Stand der Technik solche Stoffe zur Herstellung von Mikroemulsionen gemieden, die nicht grenzflächenaktiv sind und sich dennoch sowohl in der Ölphase also auch in der hydrophilen Phase aufhalten, wie es den erfindungsgemäßen nicht-strukturbildenden, gemischt-strukturierten Amphiphilen (NP-MCA) der Fall ist.
Insofern überwindet die vorliegende Erfindung ein seit langem in der Fachwelt verwurzeltes Vorurteil.

Es war des Weiteren überraschend, dass die Zugabe von NP-MCAs zu einer Öl/Wasser/Tensid-Mischung eine deutliche Aufweitung des Einphasenbereichs der entstandenen Nanophasenfluiden gegenüber herkömmlichen Mikroemulsionen entstehen lässt und, gegenüber herkömmlichen Mikroemulsionen, die lamellare Phase (Lα) in einem als Fisch-Diagramm oder "whale-diagram" bezeichneten Phasendiagramm weit zurückgedrängt wird, so dass das Auftreten von hochviskosen lamellaren Phasen, in denen die Öl- und Wasserdomänen nachteilig schichtweise vorliegen, verhindert oder zumindest vermindert wird (siehe Fig. 10).

Auch war es überraschend, dass durch die erfindungsgemäße Zugabe eines NP-MCA, beispielsweise eines Ethylacetoacetats, eine Absenkung des Temperaturfensters erfolgt und somit ein gegenüber herkömmlichen Mikroemulsionen größerer nutzbarer Temperaturbereich erreicht werden kann (siehe Fig. 10).

Diese Systeme werden im Sinne der Erfindung als fluide Nanophasensysteme (kurz: Nanophasenfluide) bezeichnet. Nanophasenfluide enthalten Wasser oder einen wasserähnlichen Stoff, Öl, mindestens ein strukturbildendes Amphiphil, das sich an die Öl-Wasser-Grenzfläche anlagert und – in Erweiterung zu den Mikroemulsionen – mindestens ein weiteres nicht-strukturbildendes Amphiphil ohne Tensidstruktur (NP-MCA). Das strukturbildende Amphiphil ist ein Tensid, Cotensid oder ein Tensid-ähnliches Oligomer bzw. Polymer. Die NP-MCAs sind wichtig für die Erweiterung des thermodynamisch stabilen Existenzbereichs der fluiden Nanophasen und daher ein weiteres Abgrenzungskriterium zu den Mikroemulsionen.

Die Zugabe von NP-MCAs ermöglicht eine deutliche Aufweitung und ggf. Absenkung des Temperaturfensters des Einphasenbereichs. Daneben verhindern oder vermindern NP-MCAs das Auftreten von hochviskosen lamellaren Phasen, setzten ggf. die benötigte Tensidkonzentration herab und erweitern die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Fluide stark.

Nanophasen-bildende-gemischt-strukturierte Amphiphile (nanophase-forming-mixed-chain structure amphiphile, NP-MCA) sind gemischt-strukturierte Amphiphile die über hydrophile und hydrophobe Molekülbereiche verfügen, die räumlich eng beieinander liegen, aber derart vermischt sind, dass sie keinen Tensid-ähnlichen Aufbau besitzen. Damit unterscheiden sie sich von Tensiden und Cotensiden, die ihre Funktion durch die gerichtete Trennung beider Bereiche erhalten (Kopf-Schwanz-Struktur). Als Folge davon sind NP-MCA nicht allein zur Ausbildung von Überstrukturen fähig und reichern sich vorzugsweise nicht an der Öl-Wasser-Grenzfläche an. Zur Bildung von Nanophasenfluiden ist daher neben der Öl- bzw. Wasserphase zusätzlich noch ein Tensid nötig. NP-MCA besitzen jedoch eine signifikante Löslichkeit in der Wasserphase bzw. Ölphase und verteilen sich hierin bis zur Ausbildung eines Gleichgewichts. Die Löslichkeit des NP-MCAs in Wasser bzw. Öl beträgt in der Regel zwischen 4 und 1000 Gramm pro Liter, ggf. auch in Form seiner Salze.

Eine erfindungsgemäße NP-MCA ist eine amphiphile Substanz, die keine gerichtete hydrophil-hydrophobe Tensidstruktur aufweist, alleine nicht strukturbildend, d.h. nicht Mizellen-bildend ist, deren Löslichkeit in Wasser bzw. Öl zwischen 4g und 1000g pro Liter beträgt und die sich nicht bevorzugt an der Öl-Wasser-Grenzfläche anreichert, mit der Maßgabe, dass NP-MCA nicht ausgewählt ist aus 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2-Methyl-2,4-Pentandiol, 2-(n-Butyl)-2-Ethyl-1,3-Propandiol und/oder aus 1,2-Diolen.

Bei Mikroemulsionen kann im Phasendiagramm in Abhängigkeit von Temperatur und Tensidkonzentration (Fisch- oder whale-Diagramm) ein Dreieck zwischen dem

X-Punkt und den Kreuzungspunkten des Grenzbereichs des einphasigen zum zweiphasigen Bereich und der parallel zu der Ordinate angelegten Tangente des beginnenden Lα-Gebiets aufgespannt werden. Messmethoden für die Erstellung des Tensidkonzentration-Temperatur-Phasendiagramms (Fisch- oder whale-Diagramm) sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. NP-MCAs führen zu einer Aufweitung des Existenzbereichs des einphasigen Bereichs, sowie zu einer Vergrößerung der Fläche dieses Dreiecks und können darüber definiert werden. Als NP-MCAs können bevorzugt alle Amphiphile Verwendung finden, die bei einer Zugabe von 4% zu einem Öl-Wasser-Tensid-System zu einer Vergrößerung der Fläche dieser Dreiecke von mindestens 5% führen, ohne dabei das Tensid-System zu verändern, bevorzugt von mindestens 10% und ganz besonders bevorzugt von mindestens 20%. In einer besonderen Ausführungsform ist die Fläche des Dreiecks in einem Bereich von 5% bis 2000% vergrößert, ohne dabei das Tensid-System zu verändern, bevorzugt von 10% bis 1000%, ganz besonders bevorzugt von 15% bis 500%.

Besonders bevorzugt sind NP-MCA die dadurch charakterisiert sind, dass sie, bei einer Zugabe zu einem Öl-Wasser-Tensid-System enthaltend die Bestandteile Öl a), Tensid c) und Wasser d) von 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems, zu einer mindestens 5%-igen Vergrößerung der Fläche des im Phasendiagramm enthaltenen Dreiecks führen, welches bestimmt ist durch die drei Eckpunkte:

i) den X-Punkt,

ii) den oberen Kreuzungspunkt des Grenzbereichs des einphasigen zum zweiphasigen Bereichs mit der parallel zur Temperaturordinate angelegten Tangente an das beginnende Lα-Gebiet und

iii) den unteren Kreuzungspunkt des Grenzbereichs des einphasigen zum zweiphasigen Bereichs mit der parallel zur Temperaturordinate angelegten Tangente an das beginnende Lα-Gebiet.

Die Lage solcher Dreiecke ist in Fig. 10 verdeutlicht.

Die Methodik zur Erstellung solcher Phasendiagramme ist beispielsweise

beschrieben in:

- M. Kahlweit, R. Strey, D. Haase, H. Kunieda, T. Schmeling, B. Faulhaber, M. Borkovec, H. F. Eicke, G. Busse, F. Eggers, T. Funck, H. Richmann, L. Magid, O. Soderman, P. Stilbs, J. Winkler, A. Dittrich, and W. Jahn: „How to Study Microemulsions“, *J. Colloid Interf. Sci.*, 118 (2), 436 (1987)

- Microemulsions, T. Sottmann and R. Strey in *Fundamentals of Interface and Colloid Science,* Volume V, edited by J. Lyklema, Academic Press (2005).

Um ein Phasendiagramm (Fischdiagramm, engl. Whale-diagram) zu erhalten werden Proben mit konstantem Verhältnis der nicht-Tensid-Komponenten und einem Tensidanteil der stufenweise ausgehend von 0 % bis zu einem gewünschten Tensidanteil (ggf. bis 100 %) erhöht wird, angesetzt. Die Stufenweite richtet sich nach den Ansprüchen an die Messgenauigkeit, wobei eine Schrittweite von 2 % meist ausreichend ist. Diese Proben werden in einem thermostatisierten Medium (bevorzugt Wasser, evtl. mit gefrierpunktserniedrigenden Zusätzen) bei Temperaturen von - 30 °C bis 100 °C bis zur Einstellung des Phasengleichgewichts belassen und danach der Phasenzustand optisch über die Lichtstreuung beurteilt. Die Weite der Temperaturschritte ergibt sich aus der gewünschten Messgenauigkeit, wobei für technische Anwendungen meist eine Schrittweite von 1 °C ausreichend ist. Die Phasengrenzen ergeben sich aus dem Übergang von einem Phasenzustand in den nächsten, wobei der Fehler durch die Schrittweite der Temperaturmessung vorgegeben ist. Die so erhaltenen Messpunkte werden in ein Diagramm eingetragen und miteinander verbunden, wobei die Temperatur gegen den Tensidanteil aufgetragen wird. Meist genügt es, die bei einer Probe die im Messbereich existierenden Phasenzustände zu finden und über Intervallschachtelung die Phasengrenzen zu bestimmen.

Der Wert für die Phasenaufweitung der nanostrukturierten Fluid-Zusammensetzung wird dadurch bestimmt, indem ein Dreieck in das Phasendiagramm der Figur 10 dargestellt wird, in der Weise, dass eine erste Gerade a) vom X-Punkt ausgehend auf die den Phasenzustand oberhalb der mittleren Temperatur charakterisierenden

Kurve (Strich über 2) gebildet wird, eine zweite Gerade b) so gebildet wird, dass sie den Öffnungswinkels von Lα tangential berührt und die erste Gerade a) am Ort ihres tangentialen Berührungspunktes mit der oberhalb der mittleren Temperatur charakterisierenden Kurve (Strich über 2) schneidet, und eine dritte Gerade c) auf die den Phasenzustand unterhalb der mittleren Temperatur kennzeichnende Kurve (Strich unter 2) so gelegt wird, dass sie die beiden Geraden a) und b) schneidet. Durch Summierung der Längen der drei Geraden in Figur 10, welche einer Mikroemulsion gemäß dem Stand der Technik entspricht, ergibt einen Zahlenwert A1. Die analoge Summierung der Längen der Geraden eines Phasendiagrammes gemäß der Erfindung (Nanophasenfluid) ergibt einen Zahlenwert A2. Der Zahlenwert der durch die vorliegende Erfindung erreichten vorteilhaften Phasenaufweitung wird dadurch ermittelt, indem die Verhältniszahl aus A2/A1 gebildete wird, in dem also A2 durch A1 dividiert wird. Dieser Zahlenwert ist für die erfindungsgemäße Zusammensetzung des Nanophasenfluids größer 1,0; besonders größer 1,1; insbesondere größer 1,15; ganz besonders größer 1,2; bevorzugt größer 1,22. Dabei kann die Beeinflussung des Umfangs des Dreiecks zusätzlich oder alternativ zur Vergrößerung der Fläche des Dreiecks erfolgen.

Bevorzugte NP-MCA zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei einer Zugabe von 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels zu einem Öl-Wasser-Tensid-System enthaltend die Bestandteile a), c) und d) zu einer mindestens 5%-igen Vergrößerung des Temperaturbereichs ΔT des einphasigen Existenzbereichs des Reinigungsmittels führt, der bestimmt ist, durch die im Phasendiagramm in Abhängigkeit von Temperatur und Tensidkonzentration ermittelte Länge der zur Temperaturachse parallelen Tangente an das L_α-Gebiet, die begrenzt wird durch die Schnittpunkte der Tangente mit der unteren und oberen Trennlinie zwischen einphasigem und zweiphasigem Existenzbereich des Reinigungsmittels (siehe Fig. 10). Besonders bevorzugte NP-MCA führen zu einer Vergrößerung des Temperaturbereichs ΔT von 10% bis 1000%, ganz besonders bevorzugt von 20% bis 500%. Dabei kann die Beeinflussung des Temperaturbereichs ΔT zusätzlich oder alternativ zur Vergrößerung der Fläche und/oder des Umfangs des Dreiecks erfolgen.

NP-MCA sind Moleküle, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und aus zumindest einer der folgenden Atomsorten (Heteroatome) bestehen: Silizium, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Fluor, Chlor, Brom, Iod. Polare Kohlenstoffatome befinden sich neben Heteroatomen. Polare Kohlenstoffatome werden nicht zu einer Alkylkette oder unpolaren Kette gezählt.

NP-MCA im Sinne der Erfindung sind v.a. unter den Alkoholen, Ketonen, Estern, Heterozyklen mit 5 bis 7 Atomen pro Zyklus, Ethern, Amiden und Aminen, N-Acylierte Aminosäuren, und einigen Aldehyden zu finden, die keine tensidähnliche Struktur, also keine gerichtete Kopf-Schwanz-Struktur aufweisen.

Dies sind u.a. Alkohole (Monoalkohole, Dialkohole, Trialkohole, etc.), die keine tensidähnliche Struktur aufweisen. Hydrophile und hydrophobe Bereiche sind im Molekül derart vermischt, dass:

i) keine endständige, unpolare Kette, die sich an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom befindet, 4 oder mehr Kohlenstoffatome aufweist. Sollte die Kette länger sein, so darf sie nicht mehr als 20 % der Molekülmasse ausmachen;

ii) eine innermolekulare oder sich an einem tertiären Kohlenstoffatom befindliche, unpolare Kette nicht länger als 7 Kohlenstoffatome ist (d.h. größer als z.B. 1,9-Nonandiol) und mehr als 20 % der Molekülmasse ausmacht. Größere Ketten sind in der Lage sich im unpolaren Bereich aufzuhalten, während die polaren Anteile des Moleküls im hydrophilen Bereich zu finden sind;

iii) bei monocyclischen Alkoholen als Kettenlänge der kürzeste Weg durch den Cyclus für die Bestimmung der Kettenlänge nach Punkt i und ii gewählt wird;

iv) bei polycyclischen Alkoholen für die Bestimmung der Kettenlänge entsprechend Punkt i und ii nur die komplett unpolaren Cyclen berücksichtigt werden und hierbei als Kettenlänge die geringste Anzahl der Kohlenstoffatome genommen wird.

Aufgrund der vergleichbaren Polarität gilt das für Alkohole gesagte analog für Amine und Alkoholamine. Gleiches gilt für analoge Fluoride, Chloride und Moleküle, die aus solchen Gruppen aufgebaut sind.

Eine Zusammensetzung, welche solche nicht-strukturbildenden, gemischt-strukturierten Amphiphile aus der Gruppe der Alkohole, Amine und Alkoholamin umfasst, ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

NP-MCA im Sinne der Erfindung können insbesondere auch Ketone oder Säuren und ihre schwachen Salze und Amide, sowie Organylsulfate und -phosphate sein. Aufgrund ihrer etwas höheren Polarität im Vergleich zu Alkoholen gilt hier für endständige und innermolekulare Ketten eine um 1 erhöhte Kettenlänge.

Folglich ist eine Zusammensetzung, welche solche nicht-strukturbildenden, gemischt-strukturierten Amphiphile aus der Gruppe der Ketone oder Säuren und ihre schwachen Salze und Amide, sowie Organylsulfate und -phosphate umfasst, ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

NP-MCA im Sinne der Erfindung können auch Alkyl-, Alkenyl, Alkinyl-, Arylsulfide, phosphide und -silicone/-siloxane sein. Aufgrund der geringeren Polarität gilt hier eine im Vergleich zu Alkoholen um 1 verringerte Kettenlänge.

Demzufolge ist eine Zusammensetzung, welche solche nicht-strukturbildenden, gemischt-strukturierten Amphiphile mit Alkyl-, Alkenyl, Alkinyl-Resten bzw. aus der Gruppe der Arylsulfide, phosphide und -silicone/-siloxane umfasst, ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Des weiteren sind erfindungsgemäß insbesondere auch solche NP-MCAs bevorzugt, die mehrere der oben genannte Funktionalitäten enthalten, wobei auch unterschiedliche funktionelle Gruppen im Molekül auftreten können. Als Kettenlängen zur Abgrenzung von herkömmlichen tensidartigen Molekülen dienen hier die bei Alkoholen angegebenen Kettenlängen, vorausgesetzt die Funktionalitäten sind nicht überwiegend Ketone, Säuren und ihre schwachen Salze, Amide oder Organylsulfate bzw. -phosphate.

Bevorzugte NP-MCA sind ausgewählt aus Diolen der Formel I:

$$R_1R_2COH - (CH_2)_n - COHR_1R_2 \qquad \text{[Formel I]}$$

wobei
n = 0, 1, 2, 3 oder 4 sein kann,
R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein unverzweigtes oder verzweigtes $C_1 - C_3$ Alkyl ist, mit der Maßgabe, dass wenn n = 0 ist, R_1 nicht Wasserstoff sein kann und das Diol nicht 2-Methyl-2,4-Pentandiol ist.

Insbesondere sind besonders bevorzugte NP-MCA ausgewählt aus folgenden Diolen: 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,3-Butandiol, 2,4-Pentandiol oder 2,5-Dimethyl-2,5-Hexandiol.
Die genannten Diole eignen sich insbesondere zur Bereitstellung eines Kosmetik- und/oder Schmutzentferners.

Bevorzugte NP-MCA sind ausgewählt aus Acetoacetaten der Formel II:

$$C(R_3)_3 - CO - CH_2 - CO - O - R_4 \qquad \text{[Formel II]}$$

wobei
R_3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein C_1 bis C_2 Alkyl ist und
R_4 ein verzweigtes oder unverzweigtes C_1 bis C_4 Alkyl ist;

oder aus Acetoacetaten der Formel III:

$$CH_3- CO - CH_2 - CO - O - R_5 \qquad \text{[Formel III]}$$

wobei
R_5 ein C_1 bis C_4 Alkyl ist;

Insbesondere sind besonders bevorzugte NP-MCA ausgewählt aus folgenden Acetoacetaten: Ethylacetoacetat, iso-Propylacetoacetat, Methylacetoacetat, n-Butylacetoacetat, n-Propylacetoacetat oder tert-Butylacetoacetat.
Die genannten Acetoacetate eignen sich insbesondere zur Bereitstellung eines Schmutzentferners, Fliesenreinigers, Kosmetikentferners, Haarentfärbers, Graffitientferners, Abbeizers und/oder Nagellackentferners.

Weitere bevorzugte NP-MCA sind ausgewählt aus Dionen der Formel IV

$$CH_3 - (CH_2)_p - CO - (CH_2)_q - CO - (CH_2)_r - CH_3 \qquad \text{[Formel IV]}$$

wobei
p, q, r unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sein können,
mit der Maßgabe, dass, wenn die Summe aus p, q und r = 2 ist, die Verbindung gemäß Formel IV auch zyklisch sein kann (Cyclohexandion).

Insbesondere sind besonders bevorzugte NP-MCA ausgewählt aus folgenden Dionen: 2,3-Butandion (Diacetyl), 2,4-Pentandion (Acetylaceton), 3,4-Hexandion, 2,5-Hexandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 1,4-Cyclohexandion oder 1,3-Cyclohexandion.
Die genannten Dione eignen sich insbesondere zur Bereitstellung eines Kosmetikentferners, Schmutzentferners, Nagellackentferners und/oder Graffitientferners.

Ebenfalls bevorzugte NP-MCA sind ausgewählt aus Estern der Formel V

$$R_6 - CO - O - R_7 \qquad \text{[Formel V]}$$

wobei
R_6 eine Ringbindung zu R_7, CH_3 oder $COCH_3$ ist und

R_7 $(CH_2)_2$ – O – Ringbindung zu R_6, $(CH_2)_2$ – O – $(CH_2)_3$ – CH_3, CH_2 – CH_3 oder CH_2 – $CH(CH_3)$ – O – Ringbindung zu R_6 ist.

Insbesondere sind besonders bevorzugte NP-MCA ausgewählt aus folgenden Estern: (1-Methoxy-2-propyl)-acetat, (2-Butoxyethyl)-acetat, Ethylencarbonat, Ethylpyruvat (2-Oxopropionsäureethylester), oder Propylencarbonat.
Die genannten Ester eignen sich insbesondere zur Bereitstellung eines Schmutzentferners, Fliesenreinigers, Kosmetikentferners, Haarentfärbers, Graffitientferners, Abbeizers und/oder Nagellackentferners.

Weitere bevorzugte NP-MCA sind ausgewählt aus Malein- bzw. Fumarsäureamiden der Formel VI

R_8 – HN – CO – C = C – CO – O – R_9 [Formel VI]

wobei
R_8 Wasserstoff, ein verzweigtes oder unverzweigtes C_1 – C_4 Alkyl, oder ein verzweigtes oder unverzweigtes, lineares oder zyklisches C_1 – C_6 Alkyl ist, wobei das C_1 – C_6 Alkyl substituiert ist mit einer oder mehreren Gruppen ausgewählt aus OH, NH_2, COOH, CO, SO_3H, $OP(OH)_2$,
und R_9 Wasserstoff oder ein verzweigtes oder unverzweigtes C_1 – C_4 Alkyl ist.

Insbesondere sind besonders bevorzugte NP-MCA ausgewählt aus folgenden Maleinsäureamiden und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester: N-Methylmaleamid; N-Ethylmaleamid; N-(n-Propyl)-maleamid; N-(i-Propyl)-maleamid; N-(n-Butyl)-maleamid; N(i-Butylmaleamid); N-(tert.-Butylmaleamid), sowie der entsprechenden Fumarsäureamide und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester.

Weitere bevorzugte NP-MCA sind ausgewählt aus: 2,2-Dimethoxypropan, Brenztraubenaldehyd-1,1-dimethylacetal, Diacetanalkohol (2-Methyl-2-pentanol-4-on), 2-Butanol, 2-Acetyl-gamma-Butyrolacton, 3-Amino-1H-1,2,4-triazol, Gamma-Butyrolacton, Nikotinsäureamid, Ascorbinsäure, N-Acetylaminosäuren, insbesondere N-Acetylglycin, -alanin, -cystein, -valin oder Arginin, triethylphosphat, n-Butylacetat, Dimethylsulfoxid oder 2,2,2-Trifluorethanol.

Insbesondere eignen sich N-Acetylaminosäuren zur Bereitstellung von Kosmetikentfernern.

Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß die folgenden NP-MCA, welche ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Ethylacetoacetat; i-Propylacetoacetat; Methylacetoacetat; Methylisobutyrylacetat (Methyl-(4-methyl-3-oxopentanoat)); n-Butylacetoacetat; n-Propylacetoacetat; tert-Butylacetoacetat; Allylacetoacetat; Maleinsäureamid (Maleamische Säure, Maleamid), folgende Maleamide und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester: N-Methylmaleamid; N-Ethylmaleamid; N-(n-Propyl)-maleamid; N-(i-Propyl)-maleamid; N-(n-Butyl)-maleamid; N(i-Butylmaleamid); N-(tert.-Butylmaleamid); sowie der entsprechenden Fumarsäureamide und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester; 2,2-Dimethoxypropan; Diacetonalkohol (4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on); 1,3-Butandiol; 1,4-Butandiol; 1,5-Pentandiol; 1,6-Hexandiol;1,3-Propandiol; 2,3-Butandiol; 2,4-Pentandiol; 2,5-Dimethyl-2,5-hexandiol; (1-Methoxy-2-propyl)-acetat; (2-Butoxyethyl)-acetat; 1,3-Cyclohexandion; 1,4-Cyclohexandion; 2,3-Hexandion; 2,3-Pentandion; 2,5-Hexandion; 3,4-Hexandion; Acetylaceton (2,4-Pentandion, ACAC); Diacetyl (2,3-Butandion); Ethylencarbonat; Propylencarbonat; 2-Acetyl-gamma-Butyrolacton; N-Acetylcystein und Methyl-,Ethyl-, Propyl-, Butylester; N-Acetylglutaminsäure und Methyl-,Ethyl-, Propyl-, Butylester; N-Acetylglycin und Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butylester; N-Acetyltyrosin und Methyl-,Ethyl-, Propyl-, Butylester; N-Acetylvalin und Methyl-, Ethyl-,Propyl-, Butylester; Ethylpyruvat (2-Oxopropionsäureethylester); Brenztraubenaldehyd-1,1-dimethylacetal; 3-Amino-1H-1,2,4-triazol; Diethyl-3-oxoglutarat; Diethylenglycoldiethylether; Diisopropylether; Ethylenglycoldiethylether; Methylcarbamat; tert.-Butylmethylether; Vinylacetat;

Chinin (freie Base, als Hydrochlorid); Adipinsäurediamid; Bernsteinsäureimid; N-Methylcaprolactam; Essigsäurediethylamid; Harnstoff; Thioacetamid; 1,2-Phenylendiamin; 1,3-Phenylendiamin; 1,4-Diaminobutan; 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan; 1,4-Phenylendiamin; 1,6-Diaminohexan; 2-(4-Methoxyphenyl)-ethylamin; 2-Aminobenzamid; 2-Aminophenol; Dipropylamin; Triethylamin; Tyramin; Anthranilsäure; DL-2-Aminobuttersäure; Serin; Threonin; Tyrosin; Adipinsäure; Methylenbernsteinsäure; trans-Propen-1,2,3-tricarbonsäure; Cyclohexanol; Cyclohexanon; Dimedon (5,5-Dimethylcyclohexan-1,3-dion); N,N-Dimethylcyclohexylamin; trans-1,2-Cyclohexandiol; (4-Hydroxyphenyl)-essigsäure; 1,3,5-Trihydroxybenzol; 2-Ethylpyridin; 2-Methoxybenzoesäure; 2-Methoxyphenol; 2-Methylhydrochinon; 2-Methylresorcin; 2,4-Dihydroxybenzoesäure; 2,6-Dihydroxybenzoesäure; 3-Aminophenol; 3,4-Dihydroxybenzoesäure; 3,5-Dihydroxybenzoesäure; 4-Amino-3-nitrophenol; 4-Aminophenol; 4-Hydroxybenzaldehyd; 4-Hydroxybenzoesäure; 5-Methylresorcin; Acetylsalicylsäure; Butylhydroxytoluol; N-Phenyl-2,2'-iminodiethanol; N-Phenylharnstoff;Methyl- Ethyl-, Propyl-4-hydroxybenzoat; Sulfanilsäure; Vanillin; (2-Ethoxyethyl)-acetat; (2-Ethoxyethyl)-methacrylat; (2-Hydroxypropoyl)-methacrylat; [2-(2-Butoxyethoxy)-ethyl]-acetat; 1,2-Propylenglycoldiacetat; Diethylmalonat; Dimethyl-acetylsuccinat; Dimethylcarbonat; Dimethylfumarat; Dimethylglutarat; Dimethylmalonat; Ethylacetat; Ethylenglycoldiacetat; Ethylformiat; Ethyllactat; Glycerintriacetat; Isopropenylacetat; Methylformiat; Methyllactat; Methylpropionat; Propylformiat; Propylpropionat; Tetraethylorthocarbonat; Triethylcitrat; 1-Benzylpiperidin-4-on; 1-Cyclohexyl-2-pyrrolidon; 1H-Benzotriazol; 2-Aminothiazol; 2-Ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyran; 2-Ethylpiperidin; 2-Mercapto-1-methylimidazol; 2-Methyltetrahydrofuran; 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol; Ascorbinsäure; Coffein, Theobromin, Theophyllin und die entsprechenden Ethylxanthine; Cumarin-3-Carbonsäure; Ectoin; Hydroxyprolin; Imidazol; Indol; Indol-3-essigsäure und ihre Salze; Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin); Methylnicotinat; Ethylnicotinat, Nicotinamid; Nicotinsäure; Pyridin-2-carbonsäure; Pyridin-2,3-dicarbonsäure; Pyridin-4-carbonsäure; Tropin (3-Tropanol); Tryptamin; Nitroethan; Nitromethan; 2-Methyl-1-Butanol; Isobutanol (2-Methyl-1-propanol); tert-Amylalkohol; 1,3-Cyclopentandion; 2,6-Dihydroxyacetophenon; 3-Methyl-3-Penten-2-on; Acetophenon; Diethylketon; Dihydroxyaceton;

Ethylmethylketon; Isobutylmethylketon (Methylisobutylketon, MIBK); Isopropylmethylketon; Methylpropylketon; Propiophenon; 2-Butanoxim; Sulfanilamid; 1,2,6-Hexantriol; 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]-ethansulfonsäure; 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol (AEPD, Ammediol), einzeln oder als Gemisch einschließlich deren Derivate.

Bevorzugt ist das NP-MCA im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel von 1 – 80 Gew.-% enthalten bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, besonders bevorzugt von 2 – 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 10 – 24 Gew.-%.

Unter der mindestens einen wasserunlöslichen Substanz mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 4 g pro Liter werden für die Zwecke der vorliegenden Erfindung Öle verstanden. Mit Öl werden dabei alle hydrophoben Stoffe bezeichnet, die sich nicht mit Wasser oder einer wasserähnlichen Flüssigkeiten homogen mischen und eine separate Phase bilden. Da einige Öle sich noch zu einem Großteil in Wasser lösen, wird hier zusätzlich eine Wasserlöslichkeit von kleiner als 4 Gramm pro Liter definiert. Bevorzugt handelt es sich bei den wasserunlöslichen Substanzen um solche mit einer Wasserlöslichkeit kleiner 2 g pro Liter. Hierzu zählen z. B. Alkane (Benzine) und Cycloalkane (vorzugsweise Cyclohexan). Auch Aromaten wie Toluol, Xylole oder andere Alkylbenzole sowie Naphthaline kommen in Frage. Bevorzugt sind langkettige Alkansäureester, wie fette Öle und Fettsäurealkylester oder Fettalkoholether. Auch Benzylacetat gehört erfindungsgemäß zu den eingesetzten wasserunlöslichen Substanzen. Aber auch Terpene, z. B. monocyclische Monoterpene mit Cyclohexangerüst, können Verwendung finden. Besonders bevorzugt sind hier Terpene aus Zitrusfrüchten, wie Citronen- und/oder Orangenterpene bzw. das darin enthaltene Limonen. Die wasserunlöslichen Substanzen sind vorzugsweise von 1 – 90 Gew.-% im Reinigungsmittel enthalten, besonders bevorzugt von 1,5 – 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittel.

Als weitere amphiphile Substanzen können beispielsweise höhere Alkohole verwendet werden. Besonders bevorzugt sind hierbei vor allem Cotenside mit hydrophil-lipophilen Molekülanteilen wie z. B. die n- und i-Isomere von Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Decanol, Undecanol und Dodecanol.

Bevorzugt sind auch Cycloalkanole, wie Cyclohexanol oder besonders bevorzugt Phenylalkohole wie Phenylmethanol (Benzylalkohol), 2-Phenylethanol und 3-Phenyl-1-propanol.
Ebenso können kurzkettige Fettsäuren, wie Hexan-, Heptan-, Octansäure und deren Alkali- oder Ammoniumsalze Verwendung finden. Besonders bevorzugt sind deren Salze von Ethanolaminen.
Die weiteren amphiphilen Substanzen sind vorzugsweise von 2 bis 45 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, besonders bevorzugt von 2 bis 40 Gew.-%.

Besonders bevorzugt weist die weitere amphiphile Substanz eine Wasserlöslichkeit von 2 g bis 128 g pro Liter auf und ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_4-C_{12}-Alkohole, Cycloalkanole, Phenylalkohole, kurzkettige Fettsäuren oder deren Alkali- oder Ammoniumsalze.

Das Reinigungsmittel umfasst weiterhin anionische, kationische, amphotere und/oder nichtionische Tenside. In der folgenden Aufstellung werden einige bevorzugt geeignete Tenside genannt.

Als anionische Tenside können z. B. Alkali- oder Ammonium-Salze von langkettigen Fettsäuren, Alkyl(benzol)sulfonate, Paraffinsulfonate, Bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinat, Alkylsulfate, wie v.a. Natriumdodecylsulfat und für spezielle Anwendungen, bei denen es z.B. auf einen Korrosionsschutz ankommt, teilweise auch Alkylphosphate (z.B. Phospholan® PE 65, Akzo Nobel) eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside können Polyalkylenoxid-modifizierte Fettalkohole, wie z.B. Berol®-Typen (Akzo-Nobel) und Hoesch T-Typen (Julius Hoesch), sowie auch entsprechende

Octylphenole (Triton-Typen) oder Nonylphenole (sofern letztere nicht in großen Mengen in die Umwelt freigesetzt werden). Ein besonderes Einsatzgebiet ermöglichen die Heptamethyltrisiloxane (z.B. Silwet®-Typen, GE Silicones), als Mittel zur starken Erhöhung der Spreiteigenschaften der Flüssigkeiten bzw. zur deutlichen Absenkung der Grenzflächenspannung.

Als kationische Tenside können z.B. Kokosbis (2-hydroxyethyl-) methylammoniumchlorid oder Polyoxyethylen-modifiziertes Talkmethylammonium-chlorid Verwendung finden. Daneben ist auch der Einsatz diverser amphoterer Tenside möglich. Soll ein weiter ph-Bereich abgedeckt werden, so hat sich das Kokosdimethylaminoxid (Aromox® MCD, Akzo-Nobel) als geeignet herausgestellt.

Die Tenside sind im Reinigungsmittel vorzugsweise von 9 bis 16 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können gegebenenfalls mit Hilfsstoffen versetzt werden, die die Anwendung erleichtern bzw. verbessern. Hierbei geht es z. B. um eine Verdickung zur Erleichterung des Auftrags des Reinigungsmittels auf den Untergrund, um eine Erniedrigung der Entzündlichkeit, eine geruchlichen Verbesserung, eine Wirkungsverstärkung, eine Kostenreduzierung der Wirkstoffe oder um einen Korrosionsschutz. Die Summe der Hilfsstoffe macht vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-% der Formulierung aus, die Menge eines einzelnen Hilfsstoffes beträgt oft nicht mehr als 10 Gew.-%.

a) Verdickung: Bei den meisten Flächen eines Anwendungsfalls handelt es sich um senkrechte Wände, von denen niedrigviskose Flüssigkeiten vom Schadensort eines Graffito nach unten zu schnell ablaufen. Eine Verdickung der Flüssigkeiten ist also günstig, um das Ablaufen zu verzögern oder gar zu verhindern. Um die aus den Versuchen resultierenden niedrigviskosen Flüssigkeiten zu verdicken, können handelsübliche Verdickungsmittel eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist pyrogene Kieselsäure, wie z.B. Aerosil® 380.

b) Flammschutz: Da der Graffitientferner einige leichtflüchtige Stoffe enthalten kann, ist ein Flammschutzmittel gegebenenfalls sinnvoll. Durch Zusatz von z.B. Triethylphosphat (TEP) oder Trioctylphosphaten, wie dem Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat (TEHP), kann das Mittel selbsterlöschend eingestellt werden.

c) Geruchliche Verbesserung: Falls für den Endverbraucher die Formulierung geruchlich verbessert werden soll, so kann dies mit einer Reihe üblicher Geruchsstoffe vorgenommen werden. Als Beispiele seien Ester, wie Methylbutanoat (Ananas), Ethylmethanoat (Himbeere), Pentylethanoat (Banane), Pentylpentanoat (Apfel), Pentylbutanoat (Aprikose) Octylethanoat (Orange) genannt. Letzteres kann z. B. auch gut mit Orangenterpenen bzw. D-Limonen kombiniert werden, was ein Beispiel für einen lipophilen Wirkstoff in der erfindungsgemäßen Flüssigkeit darstellen kann. Auch andere Geruchsstoffe finden sich im Bereich der Terpene, wie z. B. Geraniol.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Reinigungsmittel:

1-90% wasserunlösliche Substanz a)
1-80% NP-MCA b)
2-45% Tensid c), einschließlich ggf. weitere amphiphile Substanz
1-90% Wasser
ggf. Hilfsstoffe bis max. 10%,

wobei sich die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels beziehen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die eine Flüssigkeit darstellt, bestehend aus mindestens vier aber meist aus mehr Komponenten, löst überraschenderweise Lacke und Beschichtungen deutlich effektiver, sauberer und teilweise schneller von verschiedenen Untergründen ab, als

a) konventionelle Graffitientferner (vgl. Fig. 1), Abbeizer oder Nagellackentferner auf der üblichen Lösungsmittel-Basis bzw. als generell Lösungsmittel, selbst wenn diese als gut solvatisierend bekannt sind

b) die Einzelkomponenten für sich (vgl. Fig. 2)

c) Gemische der Lösungsmittel-Komponenten ohne Wasser und/oder ohne Tenside

d) konventionelle Graffitientferner auf bekannter Emulsions-Basis bzw. die aus den Lösungsmittel-Komponenten hergestellten Emulsionen

e) Gemische von Wasser und Tensiden.

Darüber hinaus lösten diese Flüssigkeiten die Graffiti-Farben mindestens ebenso gut vom Untergrund, wie die wirkungsvollsten Lösungsmittel der darüber hinaus getesteten Lösungsmittel, also namentlich z.B. Tetrahydrofuran, 1-Methyl-2-pyrrolidon, 1-Methoxy-2-propanol, Butyrolacton oder Dichlormethan.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkeiten zeigten im Hinblick auf ihr Löseverhalten noch weitere überraschende Effekte:

a) der primäre Reinigungseffekt bestand nicht a priori in einem physikalischen Lösen des Lackes, da kein Lackbindemittel von den Flüssigkeiten molekulardispers gelöst wird, sondern in einem

b) starken Anquellen des Lacks, teilweise in wellenartiger Form, teilweise mit mikroskopisch kleinen Löchern in der Lackschicht und einem anschließendem Zerteilen (Fragmentieren) der Lackschicht in ca. 100 µm bis 2 mm große Lackstücke und

c) einem Unterwandern großer Bereiche der Lackschicht mit anschließendem Abheben der Schicht.

d) Alle behandelten, verschiedenartig strukturierten Untergründe zeigten praktisch keine Farbschatten, wenn der Lack mit feuchten Reinigungswerkzeugen oder Niederdruck-Spritzen (3 – 20 bar) behandelt wurde, da die Flüssigkeiten die Lacke nicht molekulardispers lösten, somit keine feinteiligen Pigmentpartikel freisetzten und in Verbindung mit Wasser als Waschlauge fungierten.

Nach einer Einwirkzeit von nur wenigen Sekunden bis Minuten konnten Lacke und Beschichtungen z.B. durch einen feuchten Schwamm, Bürste oder Pinsel vollständig abgelöst werden, wobei in Verbindung mit Wasser aus der vorher transparenten Flüssigkeit eine Emulsion entstand, die zwar ein deutlich geringeres Ablösevermögen, dafür aber eine ausgeprägte Waschwirkung besaß und die Farbpartikel bzw. Bindemittelreste vom Untergrund entfernte. Aufgrund dieser Waschwirkung entstand kein feiner farblicher Gradient („Schatten"), den übliche Lösungsmittel(-Gemische) normalerweise vom Anwendungsort hin zu unbehandelten Stellen auf dem Untergrund hinterlassen und der aus verdünnten Bindemitteln und Pigmenten besteht.

Der Reinigungseffekt der erfindungsgemäßen Flüssigkeiten besteht also in zwei Stufen:

a) in unverdünnter Form: Anquellen oder Anlösen von Bindemittel-Systemen der Graffiti-Farbe meist in Verbindung mit einem Fragmentieren des Lackes – im Falle des Anquellens auch eine Unterwanderung der Farbschicht bis hin zum Untergrund

b) zusammen mit geringen Mengen Wasser, wie sie z.B. in einem feuchten Schwamm, Bürste oder Pinsel vorkommen: Bildung einer Waschlauge und Abheben der angequollenen und/oder aufgelösten Lackpartikel vom Untergrund.

Im Gegensatz zu bisherigen Lack-Entfernern auf üblicher Lösungsmittel-Basis ergibt sich auf den erfindungsgemäß behandelten Flächen also kein Farbgradient, d. h. ein Verschmieren der aufgelösten Graffitifarbe – weder zu den Rändern der Beschichtungen hin, noch in den Untergrund hinein. Die Fotographie in Fig. 1 von einem behandelten groben Rauputz-Untergrund zeigt diese Wirkung im Vergleich zu einem konventionellen Graffitientferner auf Basis von 1-Methoxy-2-propanol. Die Fotographie in Fig. 2 zeigt dieselbe Wirkung beim Entfernen von Nagellack

Im Gegensatz zu bisherigen Graffitientfernern auf üblicher Lösungsmittel-Basis zeigen die erfindungsgemäßen Systeme ein sehr breites Wirkungsspektrum auf das Ablösen der Farben bzw. Beschichtungen, ohne die Einschränkungen auf bestimmte Bindemittel-Typen, wie es häufig bei der Verwendung von Lösungsmitteln der Fall ist. Gegenüber Dispersionsfarben, die Farbüberzüge durch Koaleszens feinster, hochpolymerer Partikel erzeugen und häufig als Fassadenfarben eingesetzt werden, zeigt das erfindungsgemäße Graffitientferner-System eine Selektivität, d. h. hochwertige Fassadenfarben werden innerhalb der Einwirkungszeit nicht abgelöst. Im Fall des Abbeizers ist diese Selektivität nicht erforderlich, da hier auch Untergrund-Beschichtungen mit abgehoben werden müssen.

Im Gegensatz zu Lackentfernern auf üblicher Lösungsmittel-Basis zeigen die erfindungsgemäßen Systeme ein sehr schnelles Anquellen und Ablösen der Farben; je nach Alter, Untergrund und Farbe üblicherweise innerhalb von 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten (vorzugsweise 20 Minuten) beim Graffitientferner, 20 Minuten bis 3 Stunden beim Abbeizer und 3 bis 30 Sekunden (vorzugsweise 3 bis 20 Sekunden) beim Nagellackentferner.

Die Erfindung bezieht sich also auch auf die Verwendung erfindungsgemäßer Reinigungsmittel als Graffitientferner, Abbeizer oder Nagellackentferner.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Entfernung unerwünschter Farben und Lacke von Oberflächen. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung unerwünschter Farben und Lacke von Oberflächen zeichnet sich dadurch aus, dass das erfindungsgemäße Reinigungsmittel auf die unerwünschte Farbe oder den Lack aufgebracht wird, einwirkt und anschließend die Farbe oder der Lack mit Wasser entfernt wird, wobei die Einwirkzeit beim Graffitientferner von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten beträgt, beim Abbeizer von etwa 20 Minuten bis etwa 3 Stunden und beim Nagellackentfernen von etwa 3 bis etwa 30 Sekunden.

Die Erfindung bezieht sich des Weiteren auf die Verwendung erfindungsgemäßer

Reinigungsmittel als Schmutzentferner, Fliesenreiniger, Kosmetikentferner oder Haarentfärber ohne oxidative Bleiche. Unter Schmutz wird dabei das Vorhandensein von mindestens einer Komponente ausgewählt aus Ruß, Fett, Öl, Silikon, Feinstaub, Harz und/oder Mischungen enthaltend einen oder mehrere dieser Bestandteile verstanden. Unter Kosmetik werden Mittel zur Körper- und Schönheitspflege verstanden, insbesondere solche Mittel, die aus die Haut und/oder Hautanhangsgebilde, wie beispielsweise Harre oder Nägel, aufgetragen werden. Unter Haar wird sowohl Kunsthaar als auch echtes Naturhaar verstanden. Unter Haarfarben werden Mittel verstanden, die Haare färben ohne sie oxidativ zu bleichen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Entfernung von Schmutz (beispielsweise Rußе, Fette, Öle, Silikone, Feinstäube, Harze und Mischungen enthaltend einen oder mehrere dieser Bestandteile) von Oberflächen wie beispielsweise Keramik-, Fliesen- oder Kunststoffoberflächen, von Kosmetik oder zur Haarentfärbung, dadurch gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel auf den Schmutz, die zu entfernende Kosmetik oder die zu entfärbenden Haare aufgebracht wird, einwirkt und anschließend der Schmutz, das Mittel oder die Farbe mit Wasser entfernt wird, wobei die Einwirkzeit beim Schmutzentferner von etwa 10 Sekunden bis etwa 3 Stunden beträgt, beim Kosmetikentferner von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten und beim Haarentfärber von etwa 2 Minuten bis etwa 24 Stunden.

Des Weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein erfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels zeichnet sich dadurch aus, dass Wasser oder ein Lösungsmittel mit Hydroxy-Funktionalität vorgelegt und ein anionisches, kationisches, amphoteres und/oder nicht ionisches Tensid bei 10 bis 90 °C unter Rühren darin aufgelöst wird, wasserunlösliche Substanz(en) parallel oder nach Tensid-Zugabe zugesetzt werden und dann die entstandene Emulsion durch die Zugabe einer weiteren amphiphilen Substanz und NP-MCA in eine optisch

transparente erweiterte Mikroemulsion oder ein Nanophasensystem überführt wird und am Ende des Mischungsvorgangs gegebenenfalls Hilfsstoffe zugefügt werden.

Das Reinigungsmittel wird hergestellt, indem in einem geeigneten Gefäß zunächst Wasser bzw. das Lösungsmittel mit Hydroxy-Funktionalität vorgelegt und dann das Tensid unter Rühren aufgelöst wird. Hierbei ist zu beachten, dass einige Tenside bereits Wasser in Lieferform enthalten können, so dass die in der Rezeptur vorausberechnete Wassermenge ggf. korrigiert werden muss. Beim Auflösen des Tensids muss darauf geachtet werden, dass der Lufteintrag in die Lösung so gering wie möglich gehalten wird, um ein übermäßiges Schäumen zu vermeiden. Für die großtechnische Realisierung gibt es bereits viele Variationen an Rührwerken und Rührer, um ein Schäumen weitgehend zu vermeiden. Die Rührgeschwindigkeit sollte bei Verwendung von Propellerrührern und idealen Verhältnissen von Rührerdurchmesser und Gebindedurchmesser üblicherweise 200 Umdrehungen pro Minute nicht überschreiten. Weiterhin muss darauf geachtet werden, dass einige (konzentrierte) Tenside bei Zugabe von Wasser Gele bilden können, die ein Rühren und eine weitere Verteilung erschweren können. In solchen Fällen müssen ggf. die wasserunlöslichen Substanzen (Ölphase) zuerst oder parallel zur Tensid-Zugabe zugegeben werden. Ein Schäumen kann auch durch die nachfolgende Zugabe der Ölphase verhindert werden, da diese oft eine gewisse Entschäumerwirkung besitzen. Nach Zugabe der Ölphase ist eine milchig-trübe Emulsion entstanden, die durch die Zugabe der weiteren amphiphilen Substanz mit Tensidstruktur (z.B. Alkanol), spätestens aber nach Zugabe des Amphiphils nach Anspruch 1b (z.B. der Acetoacetat-Verbindung) aufklart und schließlich in eine optisch transparente erweiterte Mikroemulsion oder ein Nanophasensystem übergeht. Am Ende können noch Zusatzstoffe, wie z.B. flammhemmende Mittel (z.B. Triethylphosphat), Verdickungsmittel (z.B. Aerosile) und/oder andere Hilfsmittel zugefügt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser oder ein Lösungsmittel mit Hydroxy-Funktionalität vorgelegt und ein anionisches, kationisches, amphoteres und/oder nicht ionisches Tensid bei 10 bis 90 °C unter

Rühren darin aufgelöst wird, wasserunlösliche Substanz(en) parallel oder nach Tensid-Zugabe zugesetzt werden und dann die entstandene Emulsion durch die Zugabe einer weiteren amphiphilen Substanz und NP-MCA in eine optisch transparente Mikroemulsion oder ein Nanophasensystem überführt wird und am Ende des Mischungsvorgangs gegebenenfalls Hilfsstoffe zugefügt werden.

Es zeigen

Fig. 1:

Vergleich des erfindungsgemäßen Graffitientferners nach Beispiel 2 mit einem konventionellen Graffitientferner auf Basis von 1-Methoxy-2-propanol (Baufan RICO Graffiti-Killer)

Fotografische Aufnahme einer mit Graffiti beschädigten Wand mit grobem Rauputz (Alter des Graffito mindestens 1 Jahr). Gleichzeitige und gleichlange Einwirkung der Graffitientferner, nach 5 Minuten Abwischen der Entferner mit einem Schwamm und anschließendes Abspülen der Wand mit einem Niederdruck-Wasserstrahl (< 3 bar):

a) Die erfindungsgemäße Formulierung zeigt keine Farbschatten, keine Beeinträchtigung der ursprünglichen Fassadenfarbe (weiß) und keinen Farbgradienten an den Rändern, sondern eine scharfe Abgrenzung zur unbehandelten Fläche.

b) Der konventionelle Graffitientferner auf Basis von 1-Methoxy-2-propanol zeigt dagegen eine schlechtere Farbentfernung mit unscharfen Rändern vom Wirkungsort zur unbehandelten Fläche, was durch ein Verschmieren der Graffiti-Farbe verursacht wird. Zudem ist die durch das Mittel verdünnte Farbe teilweise von den Poren des Putzes aufgenommen worden, was Farbschatten erzeugt, die nachträglich nur schwer zu entfernen sind.

Fig. 2:

Wirksamkeit des konventionellen Nagellackentferners essence® mit Ethylacetat als Lacklösungsmittel, des erfindungsgemäßen Nagellackentferners des Beispiels 5 und von Einzelkomponenten

a) gute Lackentfernung, Verschmierung zum Rand hin
b) gute Lackentfernung des Nanophasenfluids, scharfe Ränder mit gequollenen Bereichen
c) nahezu kein Ablösen, kein Anquellen
d) kaum Lackentfernung
e) Lackentfernung mit starkem Verschmieren zum Rand hin

Die Einzelkomponenten c) und d) des Nanophasenfluids b) zeigen für sich keine Wirksamkeit auf das Ablösen des Lackes; Komponente e) ist ein schlechtes Lösungsmittel.

Fig. 3:

Wirksamkeit erfindungsgemäßer Reinigungsmittel als Schmutzentferner mit a) Zustand vor der Reinigung und b) Zustand nach der Reinigung. Unter 1 wurde ein handelsübliches Reinigungsmittel verwendet und unter 2 ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel mit Nanophasenstrukturierung.

Fig. 4:

Wirksamkeit erfindungsgemäßer Reinigungsmittel als Kosmetikentferner mit a) Zustand vor der Reinigung und b) Zustand nach der Reinigung. Unter 1 wurde ein handelsüblicher Kosmetikentferner verwendet und unter 2 ein erfindungsgemäßes

Reinigungsmittel mit Nanophasenstrukturierung. Die Zahlen ganz unten in b) geben die Reinigungszyklen an, d.h. wie viel mal wurde mit einem Watte-Pad, der mit dem entsprechenden Reinigungsmittel getränkt war, mit leichtem Druck und nur in eine Richtung über die Stelle gewischt.

Fig. 5:

Wirksamkeit erfindungsgemäßer Reinigungsmittel als Haarentfärber mit a) Zustand nach der Reinigung und b) Zustand vor der Reinigung.

Fig. 6:

Streuung eines Laserstrahls zum Nachweis der Nanostrukturierung in flüssigen Systemen mit a) Ethylacetoacetat, b) Aceton, c) erfindungsgemäßes Reinigungsmittel graffitiCRACK, d) erfindungsgemäßes Reinigungsmittel LisoCLEAR, e) erfindungsgemäßes Reinigungsmittel V1113.

Fig. 7:

Wirksamkeit erfindungsgemäßer Reinigungsmittel bei der Lackentfernung im Vergleich zu nicht Nanophasen bildenden Reinigungsmitteln, wobei die Ergebnisse nach der Reinugung gezeigt sind für a) Ethylacetoacetat, b) V141 (keine Nanophase), c) erfindungsgemäßes Reinigungsmittel NP1, d) erfindungsgemäßes Reinigungsmittel NP2, e) erfindungsgemäßes Reinigungsmittel erfindungsgemäßes Reinigungsmittel NP3, f) V142 (keine Nanophase).

Fig. 8:

Wirksamkeit erfindungsgemäßer Reinigungsmittel bei der Fliesenreinigung im Vergleich zu nicht Nanophasen bildenden Reinigungsmitteln, wobei jeweils in a) der Zustand vor der Reinigung und in b) der Zustand nach Reinigung dargestellt ist. Unter 1) sind die Ergebnisse für eine Mikroemulsion gezeigt, unter 2) die Ergebnisse für ein Emulsionssystem und unter 3) die Ergebnisse eines erfindungsgemäßen Nanophasensystems.

Fig. 9:

In Fig. 9 ist mittels einer Gefrierbruch-elektronenmikroskopischen Aufnahme (freeze-fracture electron microscopy) die Nanostrukturierung des Fluids NP2 zu erkennen. Bei den kleineren kugelförmigen Strukturen (Pfeil) handelt es sich um ca. 20 – 50 nm große Mizellen der Wasserphase, die innerhalb einer gering strukturierten Ölphase verteilt sind.

Fig. 10

Phasendiagramm (Fisch-Diagramm oder whale-Diagramm), welches den Verlauf der einphasigen und zweiphasigen und lammellaren Existenzbereiche eines Reinigungsmittels in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration und der Temperatur darstellt. In a) ist eine Zusammensetzung als Mikroemulsion gezeigt, in b) die gleiche Zusammensetzung zusätzlich enthaltend 4% NP-MCA als Nanophasenfluid. Dargestellt ist der Temperaturbereich, ΔT, des einphasigen Existenzbereichs des Reinigungsmittels, wobei ΔT bestimmt ist, durch die im Fisch-Diagramm ermittelte Länge der zur Temperaturachse parallelen Tangente an das L_α-Gebiet, die begrenzt wird durch die Schnittpunkte der Tangente mit der unteren und oberen Trennlinie zwischen einphasigem und zweiphasigem Existenzbereich des Reinigungsmittels. Wie aus Fig. 10 ersichtlich führt das Vorhandensein von NP-MCA zu einer Vergrößerung des Temperaturbereichs ΔT.

Folgende Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf einzuschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Graffitientferner

Stoff	Masseprozent [%]
Wasser demineralisiert	20,00
Triethylphosphat	4,50
Ethylacetoacetat	17,20
Orangenterpene	30,00
Natriumlaurylsulfat	12,30
1-Hexanol	16,00
	100,00

Der Graffitientferner aus Beispiel 1 wurde hergestellt, indem in einem geeigneten Gefäß zunächst Wasser vorgelegt und darin das Tensid (Natriumlaurylsulfat) unter Rühren aufgelöst wurde. Beim Auflösen des Tensids sollte der Lufteintrag in die Lösung so gering wie möglich gehalten werden. Ein Schäumen kann durch die nachfolgende Zugabe der Orangenterpene verhindert werden, da diese eine gewisse Entschäumerwirkung besitzen. Nach diesem Schritt ist eine milchig-trübe Emulsion entstanden, die durch die Zugabe von 1-Hexanol und Ethylacetoacetat klar wird und schließlich in ein völlig transparentes Nanophasensystem übergeht. Am Ende wird das Triethylphosphat zugefügt.

Beispiel 2: Graffitientferner

Stoff	Masseprozent [%]
Wasser demineralisiert	24,50

Triethylphosphat	5,00
Ethylacetoacetat	14,50
Orangenterpene	27,50
Natriumolefinsulfonat (Hansanyl OS)	12,50
1-Hexanol	16,00
	100,00

Der Graffitientferner aus Beispiel 2 wurde verfahrenstechnisch analog Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 3: Graffitientferner

Stoff	Masseprozent [%]
Wasser demineralisiert	32,00
Triethylphosphat	4,50
Ethylacetoacetat	11,50
n-Butylacetat	8,00
Orangenterpene	12,00
Benzylacetat	8,00
Natriumdodecylsulfat	11,00
1-Hexanol	13,00
	100,00

Der Graffitientferner aus Beispiel 3 wurde verfahrenstechnisch analog Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 4: Abbeizer

Stoff	Masseprozent [%]
Wasser demineralisiert	30,77
Triethylphosphat	4,32
Ethylacetoacetat	11,06
Dibasen Ester (DuPont)	7,69
Benzylacetat	7,69
Orangenterpene	15,39
Hoesch NAS (als 100%-ige Substanz)	10,58
1-Hexanol	12,50

	100,00

Der Abbeizer aus Beispiel 4 wurde verfahrenstechnisch analog Beispiel 1 hergestellt.

Beispiel 5: Nagellackentferner

Stoff	Masseprozent [%]
Wasser demineralisiert	43,49
Ethylacetoacetat	22,26
2-Phenylethanol	14,84
Ätherisches Öl Orangen (Duftstoff)	2,45
Natriumlaurylsulfat	16,96
	100,00

Der Nagellackentferner aus Beispiel 5 wurde hergestellt, indem das Tensid (Natriumlaurylsulfat) unter leichtem Rühren bei Rührgeschwindigkeiten von 100 Umdrehungen pro Minute in eine Mischung aus Wasser, Ethylacetoacetat und 2-Phenylethanol eingerieselt wurde. Nach Bildung des Nanophasensystems wurde der Duftstoff hinzugefügt.

Die folgende Übersicht zeigt die Wirkung der erfindungsgemäßen Graffitientferner im Vergleich zu konventionellen Graffitientfernern bzw. Lösungsmitteln

Tabelle 1: Wirkung der in den Beispielen 1 und 3 hergestellten Graffitientferner der Erfindung innerhalb von 5 Minuten Einwirkzeit

		Beispiel	Beispiel	Graffitientferner auf Basis	
Farbe	**Untergrund**	**1**	**3**	**1-Methoxy-2-propanol**	**2-Butanol**
schwarz	Feinstein rau, mikroporös	vollständig	vollständig	Farbschatten	Kaum Entfernung

Farbe	Untergrund	Beispiel 1	Beispiel 3	Graffitientferner auf Basis 1-Methoxy-2-propanol	2-Butanol
schwarz		vollständig	vollständig	keine Entfernung in Poren	Keine Entrfernung in Poren
schwarz		vollständig	Vollständig	vollständig	Kaum Entfernung
schwarz		vollständig	Vollständig	Farbgradient	Zu ca. 80% Entfernung
schwarz		vollständig	Vollständig	vollständig	Kaum Entfernung, Schmieren
rot		vollständig	Vollständig	Farbschatten	Kaum Entfernung
dunkelrot	Rauhputz weiss gestrichen	vollständig	Vollständig	Farbschatten	Kein Ergebnis vorhanden
gelb		vollständig	Vollständig	fast vollständig	
dunkelgrün		vollständig	Vollständig		
		vollständig	Vollständig		
türkisgrün		vollständig	Vollständig		
dunkelblau		vollständig	Vollständig		
blau		vollständig	Vollständig		
blau		vollständig	Vollständig		
gold metallic		vollständig	Vollständig		Fast vollständig
silber metallic		vollständig	Vollständig		Fast vollständig

Tabelle 2: Wirkung des erfindungsgemäßen Nagellackentferners nach Beispiel 5: nach einmaligem Auftrag des Entferners mit Watte-Pads und anschließendem Abwaschen der Nägel mit Wasser

Nagellack		Beispiel	„essence pocket beauty“	
Farbe	Marke	5	Aceton	Ethylacetat

Nagellack		Beispiel		„essence pocket beauty“
Farbe	**Marke**	**5**	**Aceton**	**Ethylacetat**
dunkelviolett	BIG BLUE	nach 3 Sekunden Ablösen	vollständig, jedoch mit Farbschmieren an Haut	nach 3 Sekunden auflösen, Farbschmieren an Haut
braun-gold	BIG BLUE	nach 3 Sekunden Ablösen, vollständig nach ca. 10 Sekunden	keine vollständige Entfernung des Lacks von Haut und Nagel	nach 3 Sekunden auflösen, Farbschmieren an Haut
rosa	essence cosnova	Nach ca. 10 Sekunden vollständig	vollständig	vollständig
orange	60 seconds, Rimmel	nach 15 Sekunden Anlösezeit, dann schnell und vollständig	vollständig	vollständig
dunkelrot	Jade-Maybelline	sofort löslich, ohne Rückstände entfernbar	verschmieren	vollständig, aber mit verschmieren
dunkelrot	NIVEA	vollständig	verschmieren	vollständig
weiß	Luminelle, Yves Rocher	nach 10 Sekunden Anlösezeit, dann innerhalb 5 Sekunden schnell und vollständig	fast vollständig	vollständig

Beispiel 6: Schmutzentferner

Hintergrund: Schmutzentfernung von verschiedenen Untergründen ist nach wie vor ein nur teilweise gelöstes Problem. In vielen Fällen schaffen es handelsübliche Reinigungsmittel nicht, in mikrometergroße Poren einzudringen und Schmutzpartikel heraus zu lösen oder anderweitig stark haftenden Schmutz abzulösen. Nanostrukturierte Flüssigkeiten dagegen vermögen dies, aufgrund der geringen Grenzflächenspannung, der Eigenschaft des Kriechens und der Neigung

Nano- und Mikropartikel zu inkorporieren.

Als Beispiel wurde ein Abluftkasten gewählt, der über einen Zeitraum von ca. 10 Jahren im Freien die Ausscheidungen von Birkenbäumen (Birkenharz) auf seiner weißen Lackschicht aufgenommen hatte. Handelsübliche Reinigungsmittel erbrachten keinen Reinigungserfolg. Beide Mittel wurden 2 Minuten einwirken gelassen und anschließend mit feuchten Schwämmen abgespült.

Fig. 3 a) vorher, b) nach der Reinigung.

Bilder linke Seite (1): handelsübliches Tensid-Reinigungsmittel erbringen keinen Reinigungseffekt.

Bilder rechte Seite (2): nach der Reinigung mit der nanostrukturierten Formulierung ist das Birkenharz ohne Rückstände abgelöst worden.

Zusammensetzung des Fluids zur Reinigung (lisoCLEAR 55 DAA – die Formulierung wurde für die Fliesen-, Keramik-, Fassaden- und Lackreinigung entwickelt):

Wasserphase:	Wasser	55,28%
Ölphase:	Orangenterpen	11,35%
Tensid:	Natriumdodecylsulfat	8,80%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	8,82%
Cotensid:		
NP-MCA:	Diacetonalkohol (DAA)	3,47%
	Ethylacetoacetat	12,28%
		100,00%

Beispiel 7: Fliesenreiniger

Schmutzentfernung von feinporigen, keramischen oder mineralischen Untergründen, wie Feinsteinfliesen, Rauputz, Beton, etc. ist nach wie vor ein nur teilweise gelöstes Problem. In vielen Fällen schaffen es handelsübliche Reinigungsmittel nicht, in mikrometergroße Poren einzudringen und Schmutzpartikel heraus zu lösen oder anderweitig stark haftenden Schmutz abzulösen. Nanophasenfluide dagegen vermögen dies aufgrund der geringen Grenzflächenspannung, der Eigenschaft des Kriechens und der Neigung Nano- und Mikropartikel zu inkorporieren.

Als Beispiel wurden Keramikfliesen eines 100 Jahre alten Jugendstil-Hauses gewählt, die über Jahrzehnte Schmutz aufgenommen hatten. Dieser Schmutz konnte mit handelsüblichen Reinigungsmitteln in den empfohlenen Dosierungen bei einer regelmäßigen wöchentlichen Reinigung nicht entfernt werden.

Alle untersuchten Mittel wurden genau 120 Sekunden einwirken gelassen und anschließend mit einem feuchten Schwamm abgewaschen. Danach wurde noch zwei Mal ohne Druck mit Wasser nachgereinigt. Trotz annähernd gleicher Inhaltsstoffe ergibt sich eine unterschiedliche Wirkung, je nach dem ob es sich um eine Mikroemulsion, eine konventionelle Emulsion oder um ein Nanophasenfluid handelt.
Die Ergebnisse sind in Fig. 8 dargestellt, wobei
a) den Zustand vor der Reinigung zeigt mit deutlich erkennbarem Schmutz in den Rillen der Fliesen und
b) den Zustand der gleichen Fliese nach der Reinigung zeigt.

Dabei wurden folgende Zusammensetzungen der Fluide zur Fliesen-Reinigung verwendet:
Zusammensetzung 1. ist eine Mikroemulsion,
Zusammensetzung 2. ein Emulsionssystem und

Zusammensetzung 3. das Nanophasensystem lisoCLEAR 55 nPMA – (die Formulierung wurde für die Fliesen-, Keramik-, Fassaden- und Lackreinigung entwickelt).

Im folgenden werden die Bestandteile der verwendeten Zusammensetzungen angegeben.

Zusammensetzung 1. Mikroemulsion als Vergleichssystem zur Fliesenreinigung

Wasserphase:	Wasser	55,58%
Ölphase:	Orangenterpen	27,25%
Tensid:	Natriumdodecylsulfat	2,50%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	14,67%
Cotensid:	-	
NP-MCA:	-	
		100,00%

Zusammensetzung 2. Emulsionssystem als Vergleichssystem zur Fliesenreinigung

Wasserphase:	Wasser	55,52%
	1-Methyl-2-pyrrolidon	1,85%
Ölphase:	Orangenterpen	2,96%
Tensid:	Natriumdodecylsulfat	23,09%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	7,03%
Cotensid:	-	
NP-MCA:	Ethylacetoacetat	9,55%
		100,00%

Zusammensetzung 3. Nanophasenfluid lisoCLEAR 55 nPMA

Wasserphase:	Wasser	55,28%
Ölphase:	Orangenterpen	11,35%

Tensid:	Natriumdodecylsulfat	8,80%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	8,82%
Cotensid:	-	
NP-MCA:	Ammonium-n-propylmaleamid	
(= Maleinsäuremono-n-propylamid Ammoniumsalz)		3,47%
	Ethylacetoacetat	12,28%
		100,00%

Beispiel 8: Kosmetikentferner

Hintergrund: wasserfeste, Kuss- und Tränenechte Kosmetika sind immer häufiger auf dem Markt zu finden und die Qualität ist in letzter Zeit zudem immer besser geworden. Solche Kosmetik lässt sich auch nicht einfach mehr mit warmem Wasser entfernen.

Viele Abschminkmittel bestehen aber unvorteilhaft aus zwei Phasen, die kurz vorher geschüttelt werden müssen, um eine Emulsion zu bilden. Nach häufig weniger als ein, zwei Minuten trennen sich die Phasen wieder auf (die Ölphase rahmt auf).

Folgendes Nanophasenfluid besteht aus sehr sanften, hautfreundlichen Inhaltsstoffen, die für sich einzeln wenn überhaupt eine nur schwache Reinigungswirkung besitzen. In Form eines nanostrukturierten Systems übertrifft die Wirkung allerdings die der handelsüblichen Produkte.

Fig. 4 links (I): a) vorher, b) nach der Reinigung mit Balea 2-Phasen Augen Make-up Entferner Waterproof.

Bild rechts (II): a) vorher, b) nach der Reinigung mit der nanostrukturierten Formulierung.

Die Zahlen ganz unten im Bild b) geben die Reinigungszyklen an, d.h. wie viel mal wurde mit einem Watte-Pad, der mit Reinigungsmittel getränkt worden war, mit leichtem Druck und nur in eine Richtung (hin zu den Fingern) über die Stelle gewischt.

Zusammensetzung des Fluids zur Kosmetikentfernung („Superformulierung“):

Wasserphase:	Wasser	46,65%
	Natriumchlorid	0,43%
	Glycerin	0,47%
	Glycin	0,35%
Ölphase:	Dicaprylylether	17,76%
	Oleyloleat	1,99%
Tensid:	Polyethylenglycol-7- Glycerylcocoat	11,08%
	Polyoxyethylen(4)-sorbitanmonostearat	7,82%
Cotensid:	-	0,00%
NP-MCA:	Ethylacetoacetat	12,25%
	Nicotinsäureamid	0,31%
	Ascorbinsäure	0,39%
	N-Acetylglycin	0,50%
		100,00%

Beispiel 9: Haarentfärbung

Ein mit schwarzer Haarfarbe eingefärbter Haarbüschel wurden über Nacht (16,5 Stunden) in Fluid 42 aufbewahrt. Die entfärbten Haare (a) wurden mit dem unbehandelten Haarbüschel (b) verglichen: Ergebnisse sind in Fig. 5 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich eine Entfärbung der behandelten Haare eingestellt hat.

Zusammensetzung des Fluids V42:

Wasserphase:	Wasser	28,48%
	Ethanol	6,15%
Ölphase:	Orangenterpen	20,49%
Tensid:	Cocoamidopropylbetain (Tego Betain CK D)	6,05%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4) (Berol 260)	15,37%
Cotensid:	1-Hexanol	2,15%
NP-MCA:	Ethylacetoacetat	21,31%
		100,00%

Beispiel 10: Nachweis der fluiden Nanophasen

Experimente zur Streuung eines Laserstrahls zum Nachweis der Nanostrukturierung in Nanophasensystemen

Ergebnisse sind in Fig. 6 dargestellt:

a) Ethylacetoacetat: grüner Laserstrahl nicht in der Flüssigkeit sichtbar, d.h. keine Streuung und daher keine Nanostrukturierung.

b) Aceton: grüner Laserstrahl nicht in der Flüssigkeit sichtbar, d.h. keine Streuung und daher keine Nanostrukturierung.

c) graffitiCRACK: grüner Laserstrahl ist sichtbar durch Streuung, d.h. die Flüssigkeit ist nanostrukturiert. Ein roter Laserstrahl wird im Übrigen kaum gestreut, da hier die Wellenlänge des roten Lichtes für eine Wechselwirkung zu groß ist.

d) lisoCLEAR: grüner Laserstrahl ist sichtbar durch Streuung, d.h. die Flüssigkeit ist nanostrukturiert.

e) Nagellackentferner (Rezept V113): grüner Laserstrahl ist sichtbar durch

Streuung, d.h. die Flüssigkeit ist nanostrukturiert.

Rezeptur zu c): Nanophasenfluid NP 2 (graffitiCRACK liquid):

Wasserphase:	Wasser	21,04%
Ölphase:	Orangenterpen	10,63%
	Benzylacetat	10,52%
Tensid:	Natriumdodecylsulfat (SDS)	13,18%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	2,13%
Cotensid:	n-Hexanol	10,52%
NP-MCA:	Triethylphosphat	5,15%
	Ethylacetoacetat	18,38%
	n-Butylacetat	8,45%
		100,00%

Rezeptur zu d): lisoCLEAR 55 DAA (Hochleistungsreiniger für Fliesen, Fassaden, Steine, etc.

Wasserphase:	Wasser	55,28%
Ölphase:	Orangenterpen	11,35%
Tensid:	Natriumdodecylsulfat	8,80%
	C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	8,82%
Cotensid:		
NP-MCA:	Diacetonalkohol	3,47%
	Ethylacetoacetat	12,28%
		100,00%

Rezeptur zu e): Nagellackentferner V113g

Wasserphase:	Wasser	41,30%
Ölphase:	Dicaprylylether	3,45%
	Ethylcinnamat	0,42%
Tensid:	Natriumdodecylsulfat (SDS)	4,20%

	C13 Alkoholethoxylat (3) (Lutensol TO 3)	9,81%
Cotensid:	2-Phenylethanol	3,46%
NP-MCA:	Diacetonalkohol	11,74%
	Ethylacetoacetat	25,62%
		100,00%

Beispiel 11: Vergleichsversuche Nanophasenfluide vs. Mikroemulsionen in einem Lackentfernungsexperiment

Für einen Vergleichstest im (Ab-)Löseverhalten von Lacken auf einem porösen Untergrund wurden 6 Flüssigkeiten getestet:

a) Ethylacetoacetat mit Wirkung als Lösungsmittel – nicht nanostrukturiert: Verschmieren der Lacke.

b) Lösungsmittel-Gemisch (V141) – nicht nanostrukturiert: Verschmieren der Lacke

Glycerin: 8,34 %, Ethanol: 8,30 %, Diacetonalkohol: 35,02 %, Ethylacetoacetat: 21,00 %, n-Butylacetat: 6,64 %, Hexanol: 8,26 %, Benzylacetat: 8,30 %, Orangenterpen: 4,15 %.

c) Nanophasenfluid NP1 (V138d) – fast analog b) aber nanostrukturiert: kein Verschmieren, sondern Fragmentieren der Lacke

Wasserphase:	Glycerin: 13,18 %, Ethanol: 13,76 %;
Ölphase:	Dicaprylylether: 17,42 %;
Tensid:	Natriumdodecylsulfat (SDS) 13,18 %,

C9-C11 Alkoholethoxylat (4) 2,13 %;
Cotensid: -
NP-MCA: Diacetonalkohol: 8,741 %, Acetylaceton: 8,71 %.

d) Nanophasenfluid NP 2 (graffitiCRACK liquid): Fragmentieren des Lacks, sehr gutes Ablösen des Lacks
Wasserphase: Wasser: 21,04 %;
Ölphase: Orangenterpen: 10,63 %, Benzylacetat: 10,52 %;
Tensid: Natriumdodecylsulfat (SDS): 13,18 %,
C9-C11 Alkoholethoxylat (4): 2,13 %;
Cotensid: n-Hexanol: 10,52 %;
NP-MCA: Triethylphosphat: 5,15 %, Ethylacetoacetat: 18,38 %,
n-Butylacetat: 8,45 %.

e) Nanophasenfluid NP 3 (V143) – fast analog f) aber Nanophasenfluid: stärkere Wirkung als f)
Wasserphase: Wasser: 27,11 %;
Ölphase: Orangenterpen: 24,46 %;
Tensid: Natriumdodecylsulfat (SDS): 8,92 %,
C9-C11 Alkoholethoxylat (4): 21,77 %;
Cotensid: -
NP-MCA: Ethylacetoacetat: 17,75 %.

f) Mikroemulsion ME 1 (V142): nanostrukturiert, aber als Mikroemulsion langsamer im Lackablösen
Wasserphase: Wasser 33,87 %;
Ölphase: Orangenterpen 34,21 %;
Tensid: SDS 11,34 %;
Cotensid: Hexanol 20,58 %)

Die Flüssigkeiten wurden auf die poröse Rückseite einer Keramik-Platte aufgebracht, auf der Streifen folgender Lacke aufgebracht waren:

rot: Produkt Auto K (20330, VW/Audi, marsrot, L31B)

gelb: Produkt Auto K (22218, FORD, Signalgelb, 77 KLP/97

grün: Produkt Auto K (21395, OPEL, mintgrün, 361)

silbern: Produkt Monex, Lack Spray (Rallye Felgensilber, 7093)

blau: Produkt Dupli Color, (sky blue, satin mat, DCP 5200 / RAL 5015)

Nach dem Aufbringen der Flüssigkeiten wurden sie 2 Minuten mit einem Pinsel einmassiert und anschließend mit fließendem Wasser abgewaschen.

Die Ergebnisse sind in Fig. 7 zusammengefasst. Die nicht nanostrukturierten Flüssigkeiten haben die Lacke zwar gelöst, aber auch deutlich verschmiert. Keines der nanostrukturierten Systemen zeigt dagegen ein Verschmieren.

Bei den nanostrukturierten Flüssigkeiten ist wiederum ein Unterschied zu erkennen, ob es sich um eine Mikroemulsion handelt oder um ein phasenaufgeweitetes System (Nanophasenfluid). Die zeitlich geringste Ablösefähigkeit zeigte die Mikroemulsion. Die deutlichste Wirkung hatte graffitiCRACK.

Beispiel 12: weitere ausgewählte Beispielformulierungen für erfindungsgemäße Reinigungsmittel

Formulierung 1:

	Anteil [%]
Wasser	19,80
Triethylphosphat	4,85
Ethylacetoacetat	17,30
n-Butylacetat	7,95

1-Hexanol	9,90
Benzylacetat	9,90
Orangenterpen	10,00
Natriumdodecylsulfat	12,40
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	2,00
Aerosil	5,90

Formulierung 2:

	Anteil [%]
Wasser	44,00
N-Methyl - 2 - pyrrolidon	4,50
Ethylacetoacetat	16,00
Orangenterpen	15,00
Natriumdodecylsulfat	11,50
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	9,00

Formulierung 3:

	Anteil [%]
Wasser	55,28
N-Methyl - 2 - pyrrolidon	3,47
Ethylacetoacetat	12,28
Orangenterpen	11,35
Natriumdodecylsulfat	8,80
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	8,82

Formulierung 4:

	Anteil [%]
Wasser	28,48
Ethanol	6,15
Ethylacetoacetat	21,31
Orangenterpen	20,49
Hexanol	2,15
Tego Betain CK D	6,05
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	15,37

Formulierung 5:

	Anteil [%]
Wasser	41,32
Diacetonalkohol	11,73

Ethylacetoacetat	25,62
Dicaprylylether	3,45
2-Phenylethanol	3,45
Ethylcinnamat	0,42
C13 Alkoholethoxylat (3)	9,8
Natriumdodecylsulfat	4,2

Formulierung 6:

	Anteil [%]
Wasser	40
Ethylacetoacetat	4
Orangenterpen	36
PEG 7 Glycoyl Cocoate	16
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	4

Formulierung 7:

	Anteil [%]
Wasser	38,8
Diacetonalkohol	2,40
Orangenterpen	38,8
PEG 7 Glycoyl Cocoate	16
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	4

Formulierung 8:

	Anteil [%]
Wasser	40
Acetylaceton	4
Orangenterpen	36
PEG 7 Glycoyl Cocoate	16
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	4

Formulierung 9:

	Anteil [%]
Wasser	61,36
NaCl	0,18
EAA	13,19
Orangenterpen	13,19
C13 Alkoholethoxylat (8)	4,59
C13 Alkoholethoxylat (5)	3,93
Polyoxyethylen(20)-sorbitanmonostearat	1,63

Natrium-Dioctylsulfosuccinat	1,93

Formulierung 10:

	Anteil [%]
Wasser	38,02
Citronensäure	0,56
Arginin	1,42
Orangenterpen	40
PEG 7 Glycoyl Cocoate	16
C9-C11 Alkoholethoxylat (4)	4

Formulierung 11:

	Anteil [%]
Wasser	6,43
Ethylacetoacetat	13,88
Orangenterpen	57,84
Triethanolamin	3,43
Ölsäure	18,42

Formulierung 12:

	Anteil [%]
Wasser	46,65
NaCl	0,43
Glycerin	0,47
Glycin	0,35
Ethylacetoacetat	12,25
Nicotinsäureamid	0,31
Ascorbinsäure	0,39
Acetylglycin	0,50
Dicaprylylether	17,76
Oleyloleat	1,99
PEG 7 Glycoyl Cocoate	11,08
Polyoxyethylen(4)-sorbitanmonostearat	7,82
	100,00

Formulierung 13:

	Anteil [%]
Wasser	38,8
NP-MCA	2,40
Orangenterpen	38,8

PEG 7 Glycoyl Cocoate	16
C9-C11	
Alkoholethoxylat (4)	4

Als NP-MCA kann eingesetzt werden:
Dimethylsulfoxid, 2,2,2-trifluorethanol

Patentansprüche:

1. Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel eine Mikroemulsion oder ein fluides Nanophasensystem aufweist und die folgenden Bestandteile umfasst:
   a) mindestens eine wasserunlösliche Substanz mit einer Löslichkeit in Wasser von weniger als 4g pro Liter;
   b) mindestens eine amphiphile Substanz, NP-MCA, die keine Tensidstruktur aufweist, alleine nicht strukturbildend ist, deren Löslichkeit in Wasser bzw. Öl zwischen 4g und 1000g pro Liter beträgt und die sich nicht bevorzugt an der Öl-Wasser-Grenzfläche anreichert, mit der Maßgabe, dass NP-MCA nicht ausgewählt ist aus 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2-Methyl-2,4-Pentandiol, 2-(n-Butyl)-2-Ethyl-1,3-Propandiol und/oder aus 1,2-Diolen;
   c) mindestens ein anionisches, kationisches, amphoteres und /oder nicht-ionisches Tensid;
   d) Wasser und/oder ein Wasserlösliches Lösungsmittel mit Hydroxyfunktionalität

   und ggf. Hilfsstoffe.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1, wobei das NP-MCA dadurch charakterisiert ist, dass es, bei einer Zugabe zu einem Öl-Wasser-Tensid-System enthaltend die Bestandteile a), c) und d) von 4 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Systems, zu einer mindestens 5%-igen Vergrößerung der Fläche des im Phasendiagramm enthaltenen Dreiecks führt, welches bestimmt ist durch die drei Eckpunkte:
   i) den X-Punkt,
   ii) den oberen Kreuzungspunkt des Grenzbereichs des einphasigen zum zweiphasigen Bereichs mit der parallel zur Temperaturordinate angelegten Tangente an das beginnende Lα-Gebiet und
   iii) den unteren Kreuzungspunkt des Grenzbereichs des einphasigen zum zweiphasigen Bereichs mit der parallel zur Temperaturordinate angelegten Tangente an das beginnende Lα-Gebiet.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel eine weitere amphiphile Substanz umfasst.

4. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass NP-MCA ausgewählt ist aus:

a) Diolen der Formel I:

$$R_1R_2COH - (CH_2)_n - COHR_1R_2 \qquad \text{[Formel I]}$$

wobei
n = 0, 1, 2, 3 oder 4 sein kann,
R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein unverzweigtes oder verzweigtes $C_1 - C_3$ Alkyl ist, mit der Maßgabe, dass wenn n = 0 ist, R_1 nicht Wasserstoff sein kann und das Diol nicht 2-Methyl-2,4-Pentandiol ist;

oder

ausgewählt ist aus 1,3-Propandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,3-Butandiol, 2,4-Pentandiol oder 2,5-Dimethyl-2,5-Hexandiol.

b) Acetoacetaten der Formel II

$$C(R_3)_3 - CO - CH_2 - CO - O - R_4 \qquad \text{[Formel II]}$$

wobei
R_3 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein C_1 bis C_2 Alkyl ist und
R_4 ein verzweigtes oder unverzweigtes C_1 bis C_4 Alkyl ist;

oder

Acetoacetaten der Formel III

CH_3- CO – CH_2 – CO – O – R_5 [Formel III]

wobei
R_5 ein C_1 bis C_4 Alkyl ist;

oder ausgewählt ist aus Ethylacetoacetat, iso-Propylacetoacetat, Methylacetoacetat, n-Butylacetoacetat, n-Propylacetoacetat oder tert-Butylacetoacetat.

c) Dionen der Formel IV

$CH_3 – (CH_2)_p –CO – (CH_2)_q – CO – (CH_2)_r – CH_3$ [Formel IV]

wobei
p, q, r unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sein können,
mit der Maßgabe, dass, wenn die Summe aus p, q und r = 2 ist, die Verbindung gemäß Formel IV auch zyklisch sein kann (Cyclohexandion);

oder ausgewählt ist aus 2,3-Butandion (Diacetyl), 2,4-Pentandion (Acetylaceton), 3,4-Hexandion, 2,5-Hexandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 1,4-Cyclohexandion oder 1,3-Cyclohexandion.

d) Estern der Formel V

$R_6 – CO – O – R_7$ [Formel V]

wobei
R_6 eine Ringbindung zu R_7, CH_3 oder $COCH_3$ ist und
R_7 $(CH_2)_2 – O$ – Ringbindung zu R_6, $(CH_2)_2 – O – (CH_2)_3 – CH_3$, $CH_2 – CH_3$ oder $CH_2 – CH(CH_3) – O$ – Ringbindung zu R_6 ist;

oder ausgewählt ist aus (1-Methoxy-2-propyl)-acetat, (2-Butoxyethyl)-acetat, Ethylencarbonat, Ethylpyruvat (2-Oxopropionsäureethylester), oder Propylencarbonat.

e) Malein- bzw. Fumarsäureamiden der Formel VI

$R_8 – HN – CO – C = C – CO – O – R_9$ [Formel VI]

wobei
R_8 Wasserstoff, ein verzweigtes oder unverzweigtes $C_1 – C_4$ Alkyl, oder ein verzweigtes oder unverzweigtes, lineares oder zyklisches $C_1 – C_6$ Alkyl ist, wobei das $C_1 – C_6$ Alkyl substituiert ist mit einer oder mehreren Gruppen ausgewählt aus OH, NH_2, COOH, CO, SO_3H, $OP(OH)_2$,
und R_9 Wasserstoff oder ein verzweigtes oder unverzweigtes $C_1 – C_4$ Alkyl ist;

oder ausgewählt ist aus folgenden Maleinsäureamiden und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester: N-Methylmaleamid; N-Ethylmaleamid; N-(n-Propyl)-maleamid; N-(i-Propyl)-maleamid; N-(n-Butyl)-maleamid; N(i-Butylmaleamid); N-(tert.-Butylmaleamid), sowie der entsprechenden Fumarsäureamide und deren Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylester.

f) 2,2-Dimethoxypropan, Brenztraubenaldehyd-1,1-dimethylacetal, Diacetanalkohol (2-Methyl-2-pentanol-4-on), 2-Butanol, 2-Acetyl-gamma-Butyrolacton, 3-Amino-1H-1,2,4-triazol, Gamma-Butyrolacton, Nikotinsäureamid, Ascorbinsäure, , N-Acetylaminosäuren, insbesondere N-Acetylglycin, -alanin, -cystein, -valin oder Arginin, triethylphosphat, n-Butylacetat, Dimethylsulfoxid oder 2,2,2-Trifluorethanol.

5. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass NP-MCA ausgewählt ist aus Acetoacetaten der Formel III

CH_3- CO – CH_2 – CO – O – R_5 [Formel III]

wobei

R_5 ein C_1 bis C_4 Alkyl ist.

6. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlösliche Substanz eine Wasserlöslichkeit von < 2 g pro Liter aufweist und die Substanz aus der Gruppe umfassend Alkane, Cykloalkane, Aromaten, langkettige Alkansäureester, Ester von Di- oder Tricarbonsäuren, Terpene, oder deren Mischungen ausgewählt ist.

7. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es die folgende Zusammensetzung aufweist:

1-90% wasserunlösliche Substanz a)

1-80% NP-MCA b)

2-45% Tensid c), einschließlich ggf. weitere amphiphile Substanz

1-90% Wasser

ggf. Hilfsstoffe bis max. 10%,

wobei sich die Prozentangaben jeweils auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels beziehen.

8. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass NP-MCA von 2 bis 25 Gew.-% im Reinigungsmittel enthalten ist, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels beziehen.

9. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Acetoacetatverbindung Ethylacetoacetat ist.

10. Reinigungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid nach Anspruch 1c) von 9 bis 16 Gew.-% im Reinigungsmittel enthalten ist, wobei sich die Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels beziehen.

11. Verfahren zur Herstellung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser oder ein Lösungsmittel mit Hydroxy-Funktionalität vorgelegt und ein anionisches, kationisches, amphoteres und/oder nicht ionisches Tensid bei 10 bis 90 °C unter Rühren darin aufgelöst wird, wasserunlösliche Substanz(en) parallel oder nach Tensid-Zugabe zugesetzt werden und dann die entstandene Emulsion durch die Zugabe einer weiteren amphiphilen Substanz und NP-MCA in eine optisch transparente Mikroemulsion oder ein Nanophasensystem überführt wird und am Ende des Mischungsvorgangs gegebenenfalls Hilfsstoffe zugefügt werden.

12. Verfahren zur Entfernung unerwünschter Farben und Lacke von Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf die unerwünschte Farbe oder den Lack aufgebracht wird, einwirkt und anschließend die Farbe oder der Lack mit Wasser entfernt wird, wobei die Einwirkzeit beim Graffitientferner von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten beträgt, beim Abbeizer von etwa 20 Minuten bis etwa 3 Stunden und beim Nagellackentfernen von etwa 3 bis etwa 30 Sekunden.

13. Verwendung des Reinigungsmittels nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Graffitientferner, Abbeizer oder Nagellackentferner.

14. Verfahren zur Entfernung von Schmutz (Ruße, Fette, Öle, Silikone, Feinstäube, Harze und Mischungen enthaltend einen oder mehrere dieser Bestandteile) von Oberflächen, von Kosmetik oder zur Haarentfärbung,

dadurch gekennzeichnet, dass ein Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 auf den Schmutz, die zu entfernende Kosmetik oder die zu entfärbenden Haare aufgebracht wird, einwirkt und anschließend der Schmutz, das Mittel oder die Farbe mit Wasser entfernt wird, wobei die Einwirkzeit beim Schmutzentferner von etwa 10 Sekunden bis etwa 3 Stunden beträgt, beim Kosmetikentferner von etwa 10 Sekunden bis etwa 30 Minuten und beim Haarentfärber von etwa 2 Minuten bis etwa 24 Stunden.

15. Verwendung des Reinigungsmittels nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Schmutzentferner, Fliesenreiniger, Kosmetikentferner oder Haarentfärber.

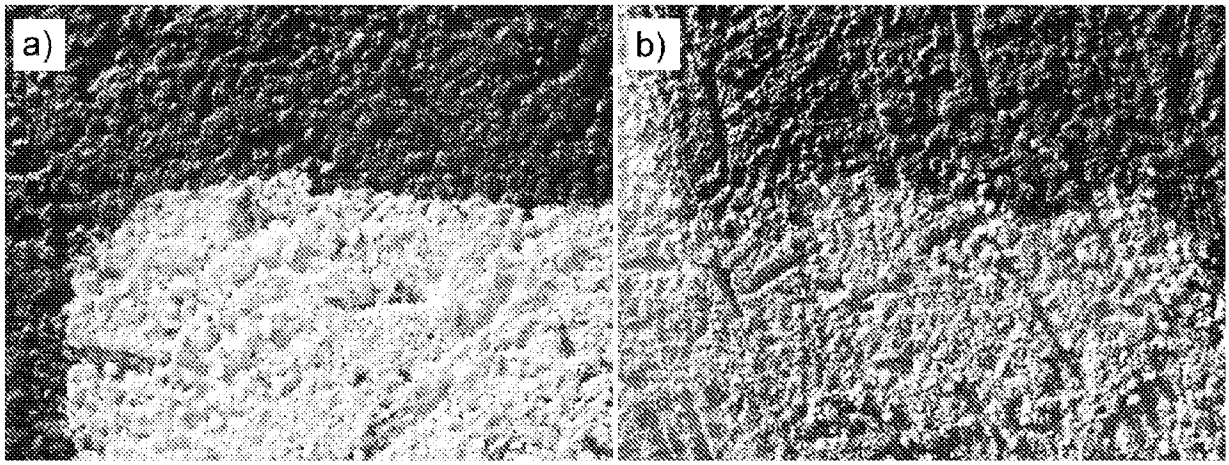

a)
b)

Fig. 1

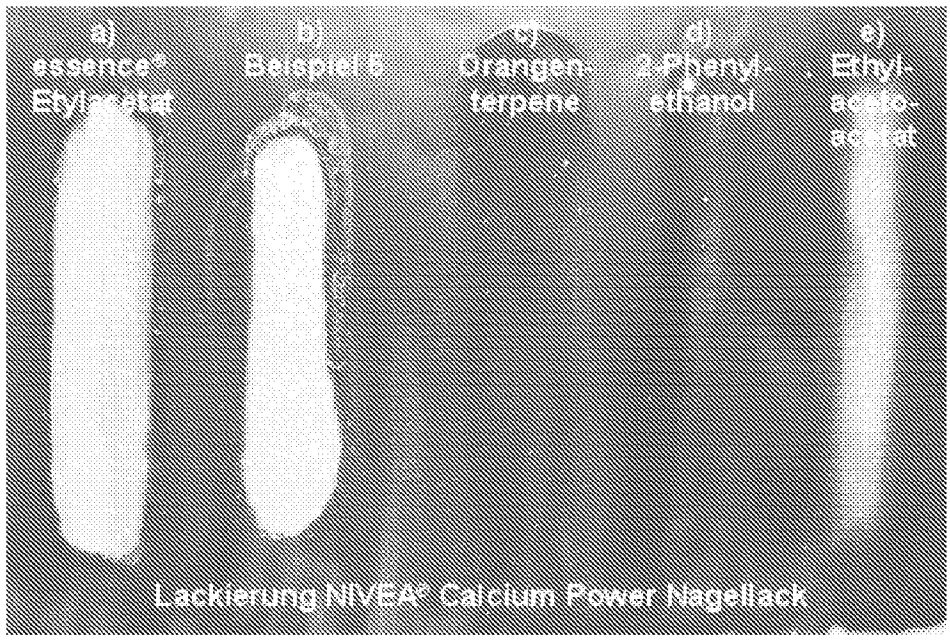

a)
essence®
Ethylacetat
b)
Beispiel 6
c)
Orangen-
terpene
d)
2-Phenyl-
ethanol
e)
Ethyl-
acelo-
acetat
Lackierung NIVEA® Calcium Power Nagellack

Fig. 2

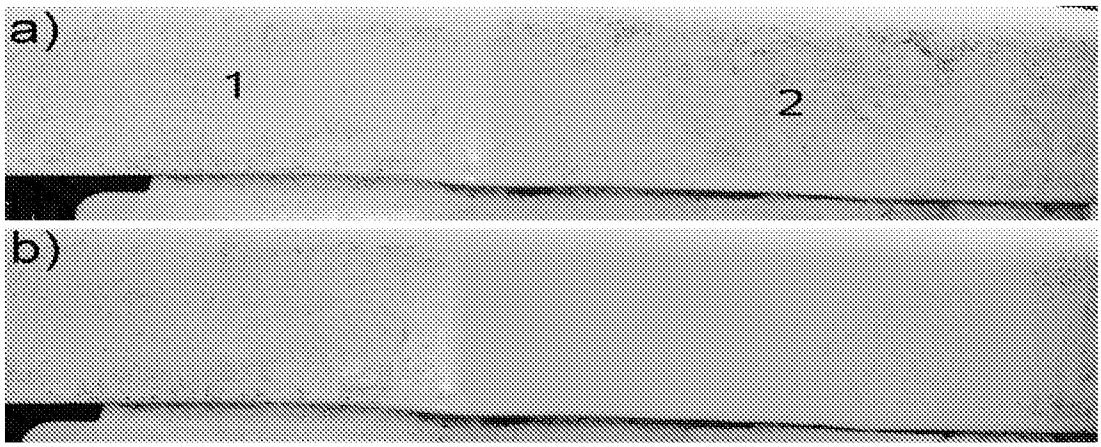


Fig. 3

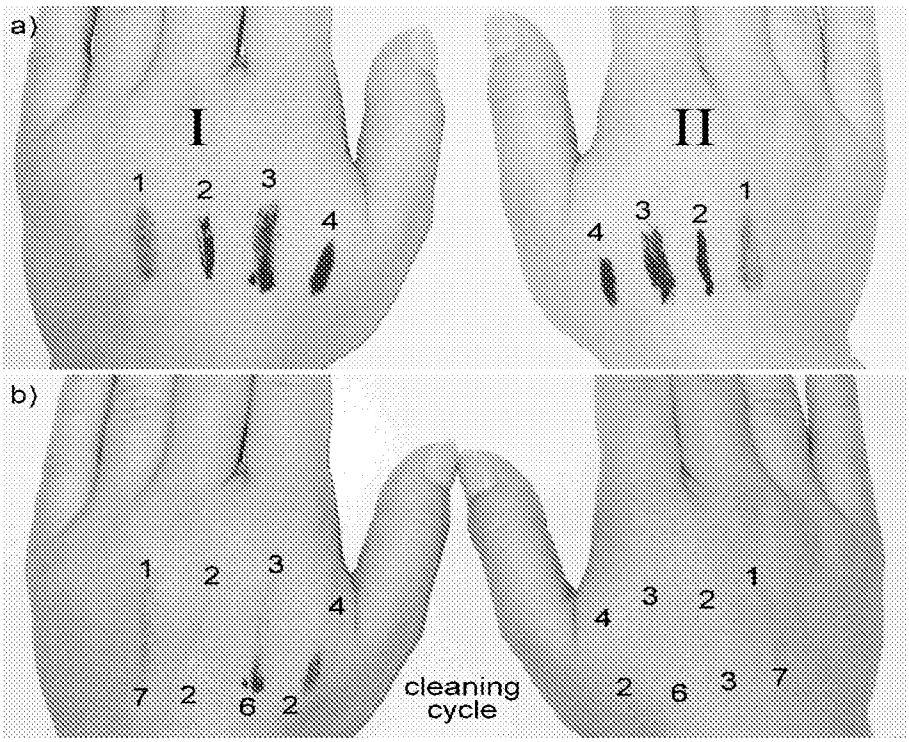


Fig. 4

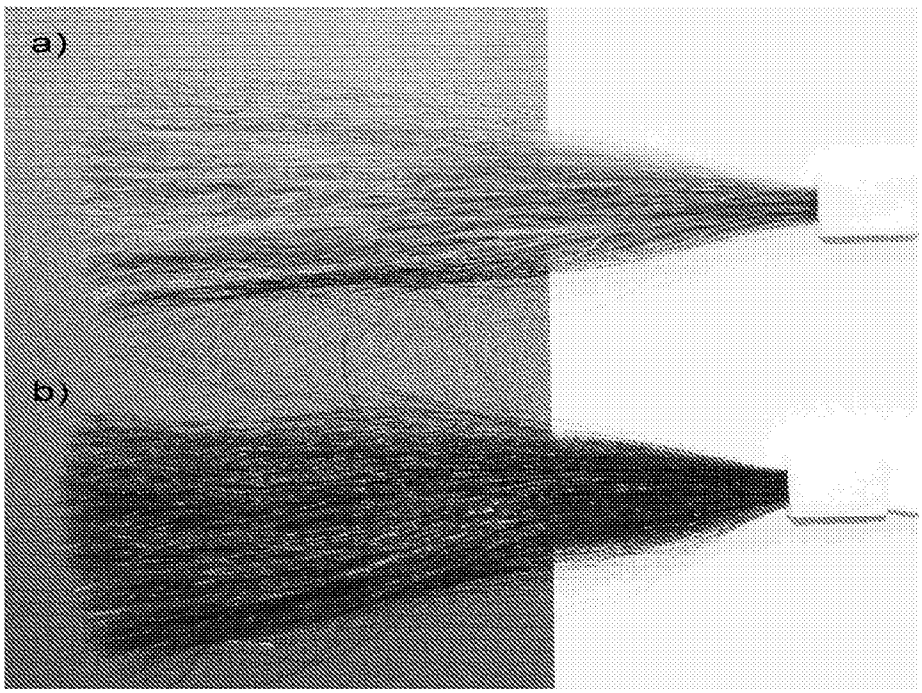


Fig. 5

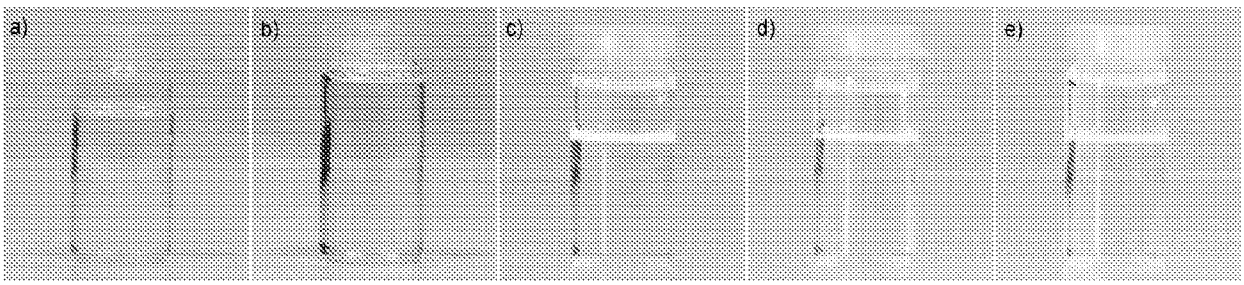


Fig. 6

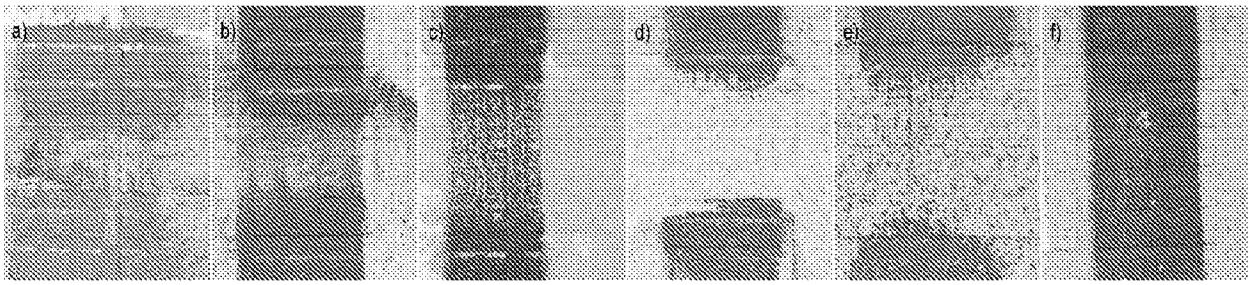
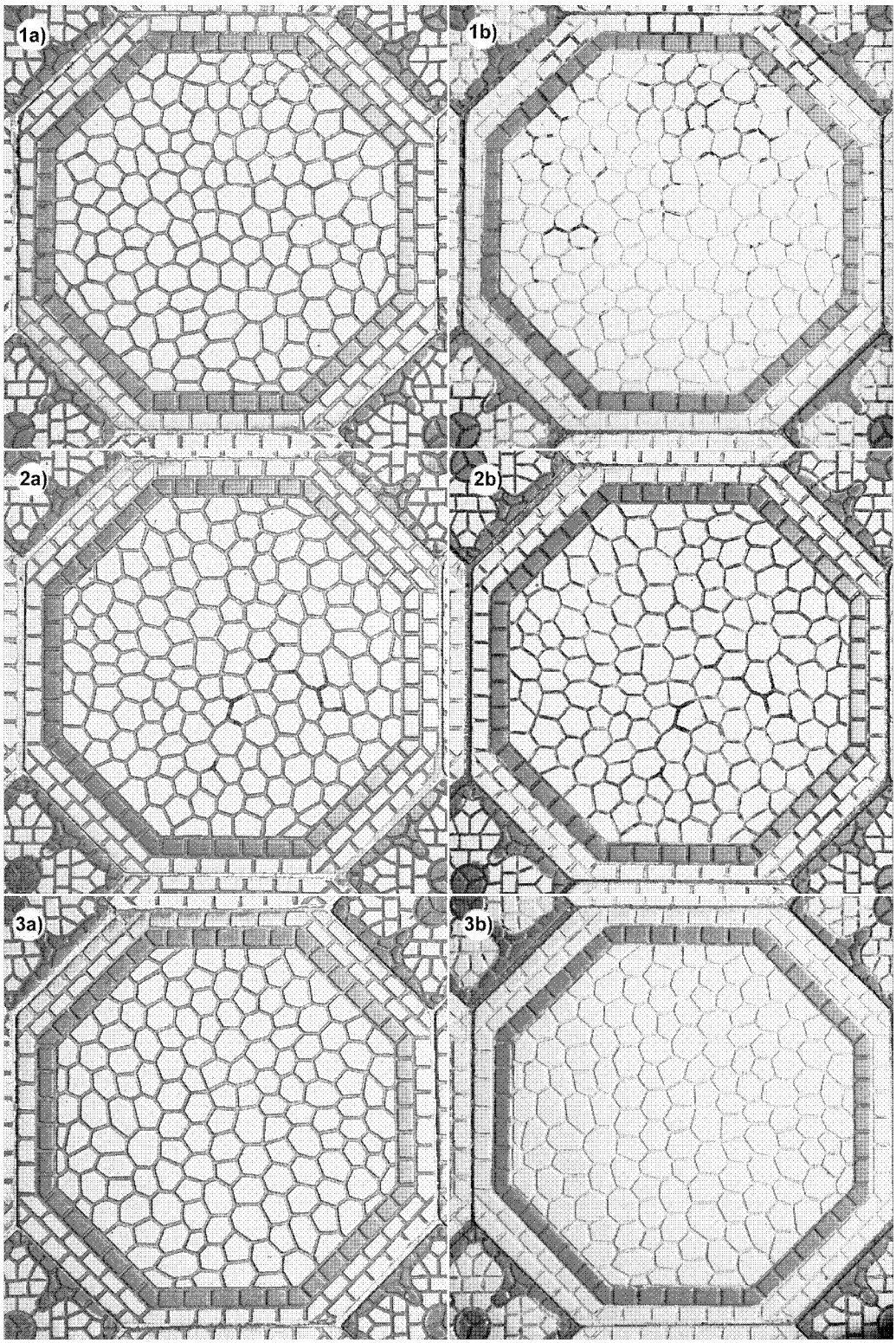


Fig. 7

fig 8



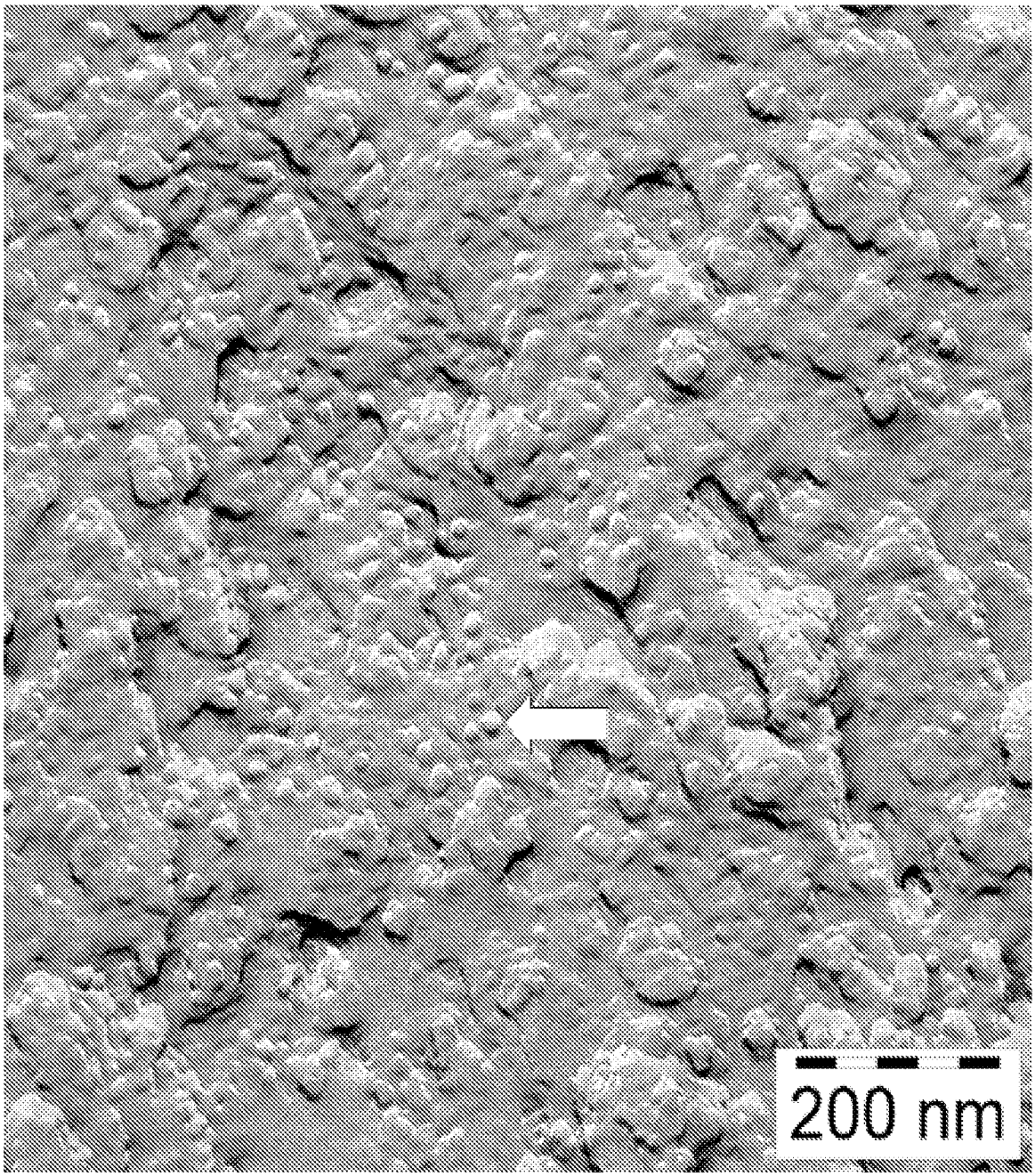


Fig. 9

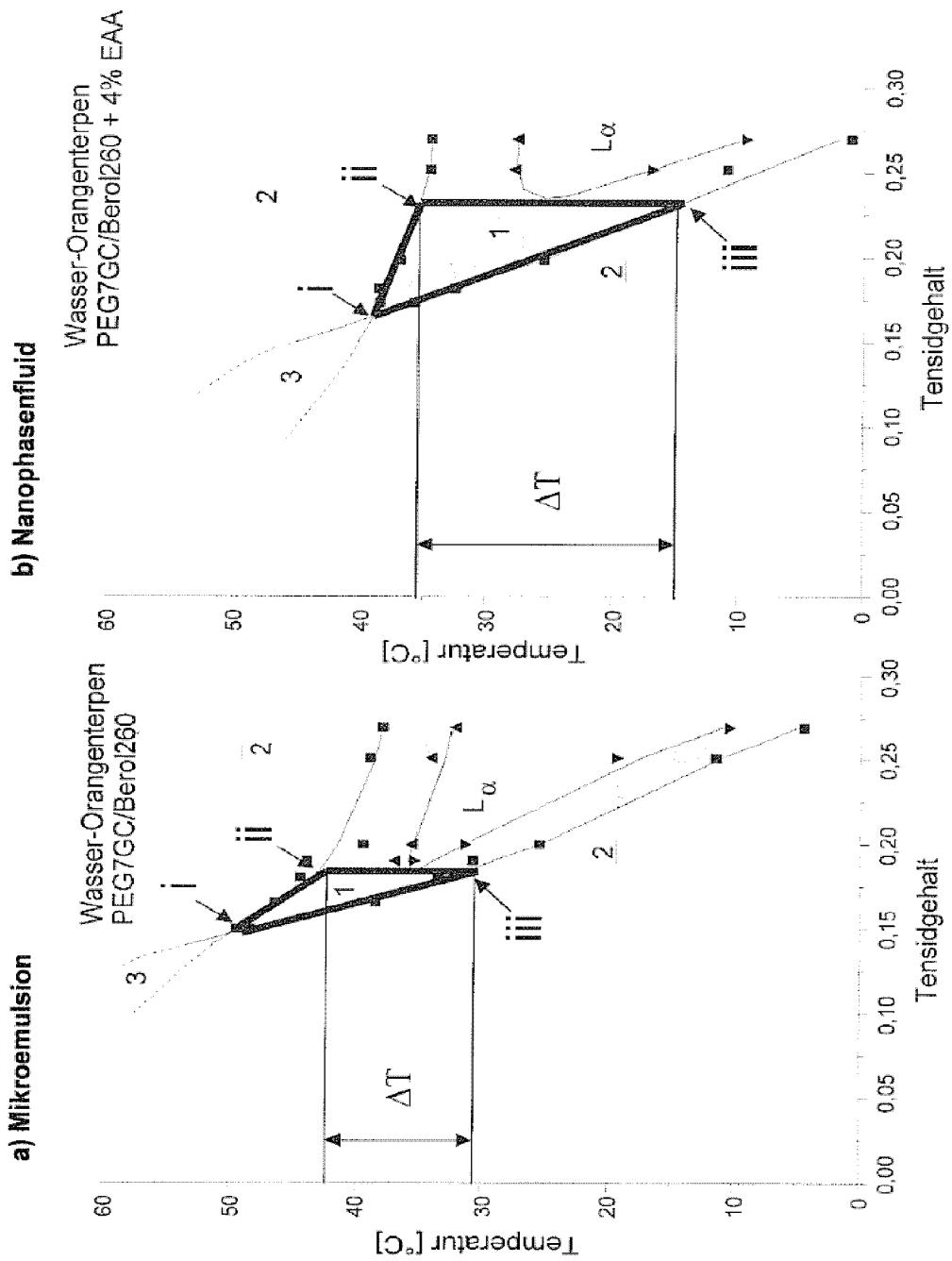

b) Nanophasenfluid
Wasser-Orangenterpen
PEG7GC/Berol260 + 4% EAA
Temperatur [°C]
Tensidgehalt
ΔT
Lα
a) Mikroemulsion
Wasser-Orangenterpen
PEG7GC/Berol260
Temperatur [°C]
Tensidgehalt
ΔT
Lα

Fig. 10