

(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
27. Juni 2019 (27.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/120663 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

CIID 1/90 (2006.01) *CIID 3/386* (2006.01)
CIID 1/92 (2006.01) *CIID 1/94* (2006.01)

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/077457

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(22) Internationales Anmeldedatum:

09. Oktober 2018 (09.10.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2017 223 281.1

19. Dezember 2017 (19.12.2017) DE

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

(72) Erfinder: BUISKER, Detlef; Drosselstraße 6, 45134 Essen (DE). SCHMELING, Marianne; Baumsweg 16, 41352 Korschenbroich (DE). BASTIAN, Renate; Lochnerweg 7, 40724 Hilden (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: CLEANING AGENT CONTAINING AMYLASE WHICH IS STABILIZED USING BETAINE

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL ENTHALTEND DURCH BETAIN STABILISIERTE AMYLASE

(57) Abstract: The invention relates to a cleaning agent comprising: a) 0.2 to 8 wt.% of at least one amine oxide; b) 5 to 10 wt.% of at least one fatty alcohol ether sulfate; c) 1×10^{-8} to 5 wt.%, based on active protein, of at least one amylase which has at least 90% sequence identity to the amino acid sequence specified in SEQ ID NO:1 or SEQ ID NO:2 over the entire length; d) 0.5 to 10 wt.% of at least one betaine; e) 0 to 20 wt.% of admixtures and/or additives; and f) 0 to 94.29 wt.% of water; wherein the sum of (a) to (f) equals 100 wt.%. The invention additionally relates to the use of the cleaning agent according to the invention for cleaning and/or disinfecting surfaces.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel, umfassend: a) 0,2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Aminoxids; b) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Fettalkoholethersulfats; c) 1×10^{-8} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein mindestens einer Amylase die mindestens 90 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge aufweist; d) 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Betains; e) 0 bis 20 Gew.-% an Zusatzstoffen und/oder Additiven; f) 0 bis 94,29 Gew.-% an Wasser; wobei die Summe von (a) bis (f) 100 Gew.-% beträgt. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Reinigungsmittels gemäß der vorliegenden Erfindung zum Reinigen und/oder Desinfizieren von Oberflächen.



WO 2019/120663 A1

Patentanmeldung

„Reinigungsmittel enthaltend durch Betain stabilisierte Amylase“

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reinigungsmittel, welche spezifische Amylasen enthalten, die durch Betain stabilisiert werden, sowie deren Verwendung zum Reinigen und/oder Desinfizieren von Oberflächen, insbesondere harten Oberflächen.

Die Verwendung von Amylasen in Reinigungsmitteln an sich ist bekannt. Die Wirksamkeit, insbesondere gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen, eines Reinigungsmittels, welches Amylasen enthält kann jedoch mit der Zeit, also durch Lagerung dieses Reinigungsmittels abnehmen. Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird davon ausgegangen, dass die Amylase ihre Tertiärstruktur in dem Reinigungsmittel durch die Einwirkung weiterer Bestandteile verliert und somit keine enzymatische Wirkung mehr zeigt. Es besteht der Bedarf Reinigungsmittel herzustellen, welche auch nach einer längeren Lagerung gute oder exzellente Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin ein Reinigungsmittel bereitzustellen, insbesondere auf Aminoxid-Basis, welches auch nach längerer Lagerung, insbesondere mehr als 3 Monate, eine nahezu ähnliche Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen zeigt, wie das Reinigungsmittel unverzüglich nach seiner Herstellung.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Problem gelöst werden kann durch den Einsatz einer bestimmten Menge an Betain, insbesondere Cocoamidopropylbetain, in Kombination mit einer bestimmten Menge der spezifischen Amylasen mit SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2 oder einer Kombination davon.

In einem ersten Aspekt betrifft die Erfindung daher ein Reinigungsmittel, umfassend

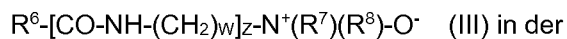
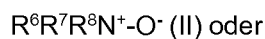
- (a) 0,2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Aminoxids;
- (b) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Fettalkoholethersulfats;
- (c) 1×10^{-8} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein mindestens einer Amylase die mindestens 90 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge aufweist;
- (d) 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Betains;
- (e) 0 bis 20 Gew.-% an Zusatzstoffen und/oder Additiven;
- (f) 0 bis 94,29 Gew.-% an Wasser; wobei die Summe von (a) bis (f) 100 Gew.-% beträgt.

In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Reinigungsmittels gemäß der vorliegenden Erfindung zum Reinigen und/oder Desinfizieren von Oberflächen.

Soweit nicht explizit anders angegeben, werden das zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molekulargewicht mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrolstandards bestimmt.

Erfindungsgemäß weist das Reinigungsmittel mindestens ein Aminoxid auf. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält 0,2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, an mindestens einem Aminoxid, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

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



R^6 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe $-CO-NH-(CH_2)_z-$ und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe $-O-(CH_2)_z-$ an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3, steht, wobei w jeweils für eine Zahl von 0 bis 5 steht, vorzugsweise 0 bis 2, insbesondere 0 oder 1, R^7 , R^8 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z. B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

Beispiele geeigneter Aminoxide sind die folgenden Verbindungen: Amide, Mandel,N-[3-(Dimethylamino)-Propyl]-,N-Oxid; Propan,1-Dimethylamino-3-[(1-Oxobabassu)amino]-,N-Oxid; N,N-Dimethyldocosylamin-N-Oxid; Amide, Kokos-,N-[3-(Dimethylamino)propyl]; Amine, Cocoalkyldimethyl-,N-Oxid; Morpholin,4-Coco-Alkylderivate,4-Oxid; N,N-Dimethyldecylamin,N-Oxid; 1-Tetradecanamin,2-Decyl-N,N-dimethyl-,N-Oxid; 2,4-Pyrimidindiamin,3-Oxid; Ethanol,2,2'-Iminobis-,N-[3-(C_8 - C_{10} -Alkyloxy)propyl]-Derivate,N-Oxid; Ethanol,2,2'-Iminobis-,N-[3-(C_9 - C_{11} -Alkyloxy)propyl]-Derivate,N-Oxid; Ethanol,2,2'-Iminobis-,N-[3-(C_{12} - C_{15} -Alkyloxy)propyl]-Derivate,N-Oxid; Ethanol,2,2'-Iminobis-,N-Coco-Alkylderivate,N-Oxid; Dodecylamin,N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-,N-Oxid; Ethanol,2,2'-(Octadecylimino)bis-,N-Oxid; Ethanol,2,2'-Iminobis-,N-Talg-Alkylderivate,N-Oxid; Amine, (gehärtetes Palmkernöl-Alkyl)Dimethyl,N-Oxid; Amine,(hydrierte Talg-alkyl)dimethyl-,N-Oxid; 1-Propylamin,3-(C_{12} - C_{15} -Alkyloxy)-N-(2-Hydroxyethyl)-N-(3-Hydroxypropyl)-,N-Oxid; Isooctadecanamid,N-[3-(Dimethylamino)propyl]-,N-Oxid; Isooctadecanamid,N-[3-(4-

Morpholinyl)propyl]-N-oxid; N-[3-(Dimethylamino)propyl]dodecanamid-N-oxid; Dodecyldimethylaminoxid; 4-Methylmorpholin-4-oxidmonohydrat; Milchfett-Amide, N-[3-(Dimethyloxidoamino)propyl]; 1,3-Propandiamin, N,N-Dimethyl-,N'-Nerzöl-Acyl-derivate,N-Oxid; N-[3-(Dimethylamino)propyl]myristamid-N-oxid; N,N-Dimethyltetradecylamin-N-oxid; Amine, N-(C₁₄-C₁₆-Alkyl)-N,N-dimethyl-,N-Oxid; N-[3-(Dimethylamino)propyl]-9-octadecenamid-N-oxid; N,N-Dimethyloleyl-N-oxid; Olivenölamide, N-(3-Dimethylaminopropyl)-,N-Oxid; Hexadecanamid, N-[(3-Dimethylamino)propyl]-,N-Oxid; Hexadecyldimethylamin-N-oxid; α -Hydro- ω - ω' -[(dodecyloxidoimino)di-poly(oxy-1,2-ethandiyl), (durchschnittliches Molverhältnis 3 Mol EO); Phosphorsäure, Monoester mit Coco-Alkylbis(2-hydroxyethyl)amin N-Oxiden, Dikaliumalze; Nitrittris(methanphosphonsäure)-N-oxid, Trikaliumsalz; Sesamöl-Amide,N-(3-dimethylaminopropyl)-,N-Oxid; Soja-Amide, N-[3-(Dimethylamino)propyl]-,N-Oxid; N-[3-(Dimethylamino)propyl]stearamid-N-oxid; N,N-Dimethyloctadecylamin-N-oxid; Talg-Amide, N-[3-(Dimethylamino)propyl]-,N-Oxid; Amin, Talg-Alkyldimethyl,N-Oxid; 10-Undecenamid,N-[3-(Dimethylamino)propyl]-,N-Oxid und Weizenkeim-Amide, N-(3-Dimethylaminopropyl)-,N-Oxid. Ein bevorzugtes Aminoxid ist beispielsweise Cocamidopropylaminoxid (INCI: Cocoamidopropylamine oxide). Das Aminoxid ist vorzugsweise ausgewählt aus Cocamidopropylaminoxid, N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristyl-/Cetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid oder Mischungen davon.

Erfindungsgemäß enthält das Reinigungsmittel weiterhin ein oder mehrere Fettalkoholethersulfate. Fettalkoholethersulfate ermöglichen ein stabiles Schaumvolumen bei Anwesenheit von Schmutz, insbesondere von fetthaltigen Anschmutzungen an den zu reinigenden Oberflächen beziehungsweise in Wasser. Fettalkoholethersulfate sind Produkte von Sulfatierreaktionen an alkoxylierten Alkoholen. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt mit längerkettigen Alkoholen, also mit aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, azyklischen oder zyklischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, azyklischen, gesättigten Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade (n = 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4).

Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt das Gemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 1 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 1 bis 2 EO, beispielsweise 2 EO wie Na-C₁₂-C₁₄-Fettalkohole + 2 EO-sulfat.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel, insbesondere ein Handgeschirrspülmittel, enthält ein oder mehrere Fettalkoholethersulfate in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere von 6 bis 16 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Der Gesamttensidgehalt des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 5,2 bis 40 Gew.-%.

Erfindungsgemäß enthält das Reinigungsmittel weiterhin mindestens eine Amylase die mindestens 90 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge aufweist. In verschiedenen Ausführungsformen weist die Aminosäuresequenz mindestens 90,5, 91, 91,5, 92, 92,5, 93, 93,5, 94, 94,5, 95, 95,5, 96, 96,2, 96,4, 96,6, 96,8, 97,0, 97,2, 97,4, 97,6, 97,8, 98,0, 98,2, 98,4, 98,6, 98,8, 99,0, 99,1, 99,2, 99,3, 99,4, 99,5, 99,6, 99,7, 99,8, 99,9 oder 100,0 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge auf. In verschiedenen Ausführungsformen besteht die Amylase aus einer solchen Sequenz, insbesondere aus der in SEQ ID NO:1 oder in SEQ ID NO:2 angegebenen Sequenz.

In weiteren Ausführungsformen werden auch Varianten dieser Amylasen erfasst, die gegenüber den oben beschriebenen Sequenzen N- und/oder C-terminal verkürzt oder um 1-50 Aminosäuren verlängert sind und/oder Insertionen, Substitutionen oder Deletionen aufweisen, wobei allerdings die Amylaseaktivität beibehalten wird, insbesondere mindestens 70% der Aktivität des nicht verkürzten/nicht verlängerten/nicht mutierten Enzymes beträgt.

In verschiedenen Ausführungsformen kann das Reinigungsmittel auch eine Kombination von zwei oder mehr Amylasen enthalten, wobei diese jeweils wie oben definiert sind. Insbesondere kann eine erste Amylase enthalten sein, die mindestens 90 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:1 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge aufweist, und eine zweite Amylase, die die mindestens 90 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge aufweist. Alle oben im Zusammenhang mit den Amylasen allgemein offenbarten Ausführungsformen, insbesondere bezüglich Sequenzidentität und Varianten, sind ebenso auf jede der Amylasen in einer solchen Kombination von zwei Amylasen anwendbar.

Der Gesamtgehalt an diesen Amylasen beträgt 1×10^{-8} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Zunehmend bevorzugt sind die Amylasen in einer Menge von 1×10^{-7} -3 Gew.-%, von 0,00001-1 Gew.-%, von 0,00005-0,5 Gew.-%, von 0,0001 bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% in erfindungsgemäßen Mitteln enthalten, jeweils bezogen auf aktives Protein.

Die Proteinkonzentration kann generell mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren (A. G. Gornall, C. S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem., 177 (1948), S. 751-766) bestimmt

werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration kann diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913) erfolgen.

Die Bestimmung der Identität von Aminosäuresequenzen erfolgt durch einen Sequenzvergleich. Dieser Sequenzvergleich basiert auf dem im Stand der Technik etablierten und üblicherweise genutzten BLAST-Algorithmus (vgl. beispielsweise Altschul, S.F., Gish, W., Miller, W., Myers, E.W. & Lipman, D.J. (1990) "Basic local alignment search tool." J. Mol. Biol. 215:403-410, und Altschul, Stephan F., Thomas L. Madden, Alejandro A. Schaffer, Jinghui Zhang, Hheng Zhang, Webb Miller, and David J. Lipman (1997): "Gapped BLAST and PSI-BLAST: a new generation of protein database search programs"; Nucleic Acids Res., 25, S.3389-3402) und geschieht prinzipiell dadurch, dass ähnliche Abfolgen von Aminosäuren in den Aminosäuresequenzen einander zugeordnet werden. Eine tabellarische Zuordnung der betreffenden Positionen wird als Alignment bezeichnet. Ein weiterer im Stand der Technik verfügbarer Algorithmus ist der FASTA-Algorithmus. Sequenzvergleiche (Alignments), insbesondere multiple Sequenzvergleiche, werden mit Computerprogrammen erstellt. Häufig genutzt werden beispielsweise die Clustal-Serie (vgl. beispielsweise Chenna et al. (2003): Multiple sequence alignment with the Clustal series of programs. Nucleic Acid Research 31, 3497-3500), T-Coffee (vgl. beispielsweise Notredame et al. (2000): T-Coffee: A novel method for multiple sequence alignments. J. Mol. Biol. 302, 205-217) oder Programme, die auf diesen Programmen beziehungsweise Algorithmen basieren. Ferner möglich sind Sequenzvergleiche (Alignments) mit dem Computer-Programm Vector NTI® Suite 10.3 (Invitrogen Corporation, 1600 Faraday Avenue, Carlsbad, Kalifornien, USA) mit den vorgegebenen Standardparametern, dessen AlignX-Modul für die Sequenzvergleiche auf ClustalW basiert. Soweit nicht anders angegeben, wird die hierin angegebene Sequenzidentität mit dem BLAST-Algorithmus bestimmt.

Solch ein Vergleich erlaubt auch eine Aussage über die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen zueinander. Sie wird üblicherweise in Prozent Identität, das heißt dem Anteil der identischen Aminosäurereste an denselben oder in einem Alignment einander entsprechenden Positionen angegeben. Der weiter gefasste Begriff der Homologie bezieht bei Aminosäuresequenzen konservierte Aminosäure-Austausche in die Betrachtung mit ein, also Aminosäuren mit ähnlicher chemischer Aktivität, da diese innerhalb des Proteins meist ähnliche chemische Aktivitäten ausüben. Daher kann die Ähnlichkeit der verglichenen Sequenzen auch Prozent Homologie oder Prozent Ähnlichkeit angegeben sein. Identitäts- und/oder Homologieangaben können über ganze Polypeptide oder Gene oder nur über einzelne Bereiche getroffen werden. Homologe oder identische Bereiche von verschiedenen Aminosäuresequenzen sind daher durch Übereinstimmungen in den Sequenzen definiert. Solche Bereiche weisen oftmals identische Funktionen auf. Sie können klein sein und nur wenige Aminosäuren umfassen. Oftmals üben solche kleinen Bereiche für die

Gesamtaktivität des Proteins essentielle Funktionen aus. Es kann daher sinnvoll sein, Sequenz-übereinstimmungen nur auf einzelne, gegebenenfalls kleine Bereiche zu beziehen. Soweit nicht anders angegeben beziehen sich Identitäts- oder Homologieangaben in der vorliegenden Anmeldung aber auf die Gesamtlänge der jeweils angegebenen Aminosäuresequenz.

Bei der Amylase handelt es sich vorzugsweise um eine reife (mature) Amylase, d.h. um das katalytisch aktive Molekül ohne Signal- und/oder Propeptid(e). Soweit nicht anders angegeben beziehen sich auch die angegebenen Sequenzen auf jeweils reife (prozessierte) Enzyme.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält ein oder mehr Betaine (d). Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (INCI: Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,

$R^1\text{-[CO-X-(CH}_2\text{)}_n\text{]}_x\text{-N}^+(\text{R}^2)(\text{R}^3)\text{-(CH}_2\text{)}_m\text{-[CH(OH)-CH}_2\text{]}_y\text{-Y}^-$ (I) in der

R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

X NH, NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S,

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

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

R^2 , R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z B ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

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

y 0 oder 1 und

Y COO^- , SO_3^- , $\text{OPO}(\text{OR}^5)\text{O}$ oder $\text{P}(\text{O})(\text{OR}^5)\text{O}$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist, ist.

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

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

$R^1\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{COO}^-$ (Ia)

$R^1\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{COO}^-$ (Ib)

$R^1\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{SO}_3^-$ (Ic)

$R^1\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{SO}_3^-$ (Id) in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

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

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind Mandelamidopropyldimethyl-Glycin; 1-Propanaminium, N-(Carboxymethyl)-N,N-Dimethyl-3-[(1-Oxoaprikot)Amino]-, Hydroxid, innere

Salze; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-, N-Avocadoöl-Acylderivate-, innere Salze; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-, N-Babassuöl-Acylderivate, Hydroxide, innere Salze; 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-[(1-oxodocosanyl)amino]-, Hydroxid, inneres Salz; (Carboxylatomethyl)docosyldimethylammonium; Methanaminium, 1-Carboxy-N,N,N-trimethyl-, Hydroxid, inneres Salz; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-, Canolaöl-Acylderivate, innere Salze; 2-[3-(Octylamido)-propyl]-N,N-dimethyl-ammonioacetat und 2-[3-(Decylamido)-propyl]-N,N-dimethylammonioacetat; 1-Propanaminium, 3-Carboxy-2-hydroxy-N,N,N-trimethyl-, inneres Salz (R-); (Carboxylatomethyl)hexadecyldimethylammonium; 1-Ethanaminium, N-(Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-2-[(1-oxococoalkyl)amino]-, Hydroxide, inneres Salz; N-Coco-Acylderivate von 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-1-Propanaminium; Hydroxide, innere Salze; 1-Propanaminium, N-(3-Aminopropyl)-2-hydroxy-N,N-dimethyl-3-sulfo-, N-Coco-Acylderivate, Hydroxide, Innere Salze; Coco-Alkyldimethyl-Betaine; N-Coco-Acylderivate von N,N-Dimethyl-2-hydroxy-3-sulfo-1-Propanaminium; Hydroxide, innere Salze; N-(gemischte Kokos-Acyl- und 9-Octadecenoyl)-Derivate von N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-amino-1-Propanaminium; Hydroxide, innere Salze; N-Coco-Acylderivate von N,N-Dimethyl-3-Sulfo-1-Propanaminium; Hydroxide, innere Salze; (Carboxymethyl)decyldimethylammoniumhydroxid; 9-Octadecen-1-Aminium, N-(Carboxymethyl)-N,N-bis(-2-hydroxyethyl)-, Hydroxid, inneres Salz; Soja-Alkylaminium, N-Carboxymethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-, Hydroxide, innere Salze; (Carboxymethyl)bis(2-hydroxyethyl)octadecylammoniumhydroxid; Talg-Alkylaminium, N-Carboxymethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl)-, Hydroxide, innere Salz; (INCI: Dimethicone Propyl PG-Betaine), 1-Propanaminium, 2-Hydroxy-N,N-dimethyl-N-[3-[(1-oxo-13-docosenyl)amino]propyl]-3-sulfo-, Hydroxid, inneres Salz; Methanaminium, N-Methyl-N-carboxymethyl-N-(gehärtetes Talgalkyl)-; 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-(1-oxoisooctadecylamino)-, Hydroxid, inneres Salz; (Carboxymethyl)dimethyl-3-[(1-oxododecyl)amino]propylammoniumhydroxid; (Carboxylatomethyl)dodecyl-Dimethylammonium; Dodecyl(2-hydroxy-3-sulfonatopropyl)dimethylammonium; Dodecyldimethyl(3-sulfonatopropyl)ammonium; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-, N-Milchfett-Acylderivate, innere Salze; 1-Propanaminium, N,N-Dimethyl-N-carboxymethyl-3-amino-, N-Nerzöl-Acylderivate, Hydroxide, innere Salze; (Carboxymethyl)dimethyl-3-[(1-oxotetradecyl)amino]propylammoniumhydroxid; (Carboxylatomethyl)dimethyltetradecylammonium; (Z)-(Carboxymethyl)dimethyl-3-[(1-oxo-9-octadecenyl)amino]propylammoniumhydroxid; (Z)-2-Hydroxy-3-sulfonatopropyl dimethyl[3-[(1-oxo-9-octadecenyl)amino]propyl]ammonium; (Carboxymethyl)dimethyloleylammoniumhydroxid; 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-amino-, N-Oliven-Acylderivate, Hydroxide, innere

Salze; 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-amino-,N-(Palmöl-Acyl)-Derivate, Hydroxide, innere Salze; 1-Propanaminium, N-(Carboxymethyl)-N,N-dimethyl-3-[(1-oxohexadecyl)amino]-, inneres Salz; 1-Propanaminium, 3-Carboxy-2-(1-oxohexadecyloxy)-N,N,N-trimethyl-, Hydroxid, inneres Salz; 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-amino-, Palm-Acylderivate, Hydroxide, innere Salze; Poly(difluoromethylen), α -[2-(Acetyloxy)-3-[(carboxymethyl)dimethylammonio]propyl]- ω -fluoro-, inneres Salz; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-,N-Rizinusöl-Acylderivate, Hydroxide, innere Salze; 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-amino-, N-Sesamöl-Acylderivate, Hydroxide, innere Salze; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-carboxymethyl-N,N-dimethyl-, N-Sojabohnen-Acylderivate, Hydroxide, innere Salze; (Carboxymethyl)dimethyl-3-[(1-oxooctadecyl)amino]propylammoniumhydroxid; (Carboxylatomethyl)dimethyl(octadecyl)ammonium; 1-Propanaminium, 3-Amino-N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-, N-Talgacylderivate, Hydroxide, innere Salze; Talg-Amide, N-[3-(Dimethylamino)propyl]-, Alkylierungsprodukte mit Natrium-3-chlor-2-hydroxypropansulfonat; Betaine, Bis(hydroxyethyl)-Talgalkyl; Talg-Alkohole; (Carboxymethyl)dimethyl[3-[(1-oxoundecenyl)amino]propyl]ammoniumhydroxid und 1-Propanaminium, N-Carboxymethyl-N,N-dimethyl-3-amino-, N-Weizenkeim-Acyl-Derivate, Hydroxide, innere Salze. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocoamidopropylbetain oder Betain, welches unter dem Handelsnamen Tego® Natural Betaine von der Firma Evonik kommerziell erhältlich ist.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Betaine in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Mittel um ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie ein flüssiges manuelles Geschirrspülmittel oder einen Allzweckreiniger. Insbesondere bevorzugt ist es ein Handgeschirrspülmittel, welches zur manuellen Geschirreinigung eingesetzt wird. Neben linearem Alkylbenzolsulfonat, Fettalkoholethersulfat, der spezifischen Amylase und dem Betain kann das erfindungsgemäße Mittel noch ein oder mehrere anionische Tenside und/oder nichtionische Tenside und/oder ein oder mehrere amphotere Tenside und/oder ein oder mehrere kationische Tenside aufweisen. Diese werden im Folgenden als möglicher Bestandteil von (e) also als Additive und/oder Zusatzstoffe aufgeführt.

Additive und/oder Zusatzstoffe (e)

Das erfindungsgemäße Mittel kann bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels an Additiven und/oder Zusatzstoffen enthalten. Geeignete Additive und Zusatzstoffe werden im Folgenden aufgeführt.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI Bezeichnung in englischer Sprache. Im Folgenden sind soweit möglich deren deutsche Übersetzung angegeben und wenn nötig, die englische Bezeichnung in Klammern erhalten. Die INCI Bezeichnung sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 7th Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), Washington D.C. (USA) herausgegeben wird. Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Zu den insbesondere in Handgeschirrspülmitteln weiterhin bevorzugt vorhandenen anionischen Tensiden zählen Alkalisalze des Fettalkoholsulfats. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 1 Gew.-% des Alkalisalzes des Fettalkoholsulfats, eines weiteren anionischen Tensids, aufweisen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels. Dieses kann als Zusatzstoff eingesetzt werden, welcher sich auf das Schaumvolumen auswirkt. Es hat sich gezeigt, dass bei Wasser mit einer Wasserhärte von 16 bis 20° dH, also bei hartem Wasser, ein Anteil von 0,05 Gew.-% und insbesondere ein Anteil von 0,1 Gew.-% ausreichend ist, um ein gegenüber weichem Wasser nur unwesentlich reduziertes Schaumvolumen zu erreichen. Je härter das Wasser ist, umso höher sollte der Anteil des Fettalkoholsulfates sein. Ein Anteil von mehr als 3 Gew.-%, insbesondere von mehr als 5 Gew.-% sorgt jedoch für keine weitere Stabilisierung des Schaums auch bei sehr hartem Wasser mit einer Wasserhärte von 20 bis 32° dH. Es hat sich gezeigt, dass ein Gewichtsanteil von 0,3 bis 1 Gew.-% ausreichend ist, um das gewünschte Schaumvolumen sowohl bei hartem als auch bei sehr hartem Wasser mit einer Wasserhärte von 16 bis 32° dH, insbesondere von 20 bis 32° dH zu erhalten. Eine höhere Dosierung des Alkalisalzes des Fettalkoholsulfates würde daher lediglich zu einer Kostensteigerung, nicht jedoch zu einem deutlich größeren Schaumvolumen führen.

Das Fettalkoholsulfat weist erfindungsgemäß vorzugsweise 12 bis 14 C-Atome, insbesondere 13 C-Atome auf. Bei dem Alkalisalz handelt es sich vorzugsweise um ein Natriumsalz. Insbesondere handelt es sich bei dem Alkalisalz des Fettalkoholsulfats um Natriumlaurylsulfat. Dieses kann in technischer Reinheit eingesetzt werden, so dass neben einem Fettalkoholsulfat mit 13 C-Atomen ein Gemisch an Alkylketten mit einer Kettenlänge von vorzugsweise 12 bis 14 C-Atomen vorliegt. Beispielsweise kann ein Natriumlaurylsulfat, welches unter dem Handelsnamen Texapon® LS35 von der Firma BASF vertrieben wird, eingesetzt werden.

Zu den insbesondere in Handgeschirrspülmitteln bevorzugt weiterhin vorhandenen anionischen Tensiden zählen ebenfalls Alkylsulfonate. Die Alkylsulfonate (INCI: Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein- oder mehrfach verzweigten, azyklischen oder zyklischen, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten,

azyklischen, gesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 14 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.

Geeignete Alkylsulfonate sind daher die gesättigte Alkansulfonate, ungesättigte Olefinsulfonate und – sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden – Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (n-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (i-Ethersulfonate) mit mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion unterscheidet. Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C₁₃-C₁₇-Alkansulfonat (INCI: Sodium C₁₄₋₁₇ Alkyl Sec Sulfonate).

Das Reinigungsmittel kann zusätzlich ein lineares Alkylbenzolsulfonat oder zwei oder mehrere lineare Alkylbenzolsulfonate als weitere anionische(s) Tensid(e) aufweisen. Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann diese bevorzugt in 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels enthalten. Lineare Alkylbenzolsulfonate weisen üblicherweise am Benzolring neben einer Sulfonsäure beziehungsweise Sulfonatgruppe auch eine aliphatische geradkettige oder ein- oder mehrfach verzweigte, azyklische, gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Alkylseitenkette mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 20, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 10 bis 13 Kohlenstoffatomen auf. In bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich dabei um die Natriumsalze der linearen Alkylbenzolsulfonate.

Weitere mögliche einsetzbare anionische Tenside (Aniontenside) sind dem Fachmann aus dem einschlägigen Stand der Technik zu Wasch- oder Reinigungsmitteln bekannt. Hierzu zählen insbesondere aliphatische Sulfate wie Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Ligninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisothionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

Geeignete weitere anionische Tenside sind auch anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel (II): ${}^{-}\text{O}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}')\text{SO}_3^{-}$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (kommerziell erhältlich als Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); INCI: Natriumhexyldiphenylethersulfonat, Dinatriumdecylphenyletherdisulfonat, Dinatriumlaurylphenyletherdisulfonat, Dinatriumcetylphenyletherdisulfonat) und fluorierte anionische Tenside, insbesondere perfluorierte Alkylsulfonate wie Ammonium-C_{9/10}-Perfluoroalkylsulfonat (kommerziell erhältlich als Fluorad® FC 120) und Perfluorooctansulfonsäure-Kalium-Salz (kommerziell erhältlich als Fluorad® FC 95), wobei

es bevorzugt ist, dass keine Fluorverbindungen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln enthalten sind.

Besonders bevorzugte weitere optional enthaltene anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{COOH}$, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- beziehungsweise Trialkanolammoniumsalze, beispielsweise Mono-, Di- beziehungsweise Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

In den Sulfosuccinaten ist eine beziehungsweise sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem beziehungsweise zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, azyklischen oder zyklischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind sie Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder azyklischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelaurylpolyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI: Disodium Laureth Sulfosuccinate). In den Sulfosuccinamaten beziehungsweise Sulfosuccinamiden bilden eine beziehungsweise bilden beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem primären oder sekundären Amin, das einen oder zwei gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, azyklische oder zyklische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder azyklische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste. Weiterhin geeignet sind beispielsweise die in der WO 2008/046778 A1 offenbarten Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide auf die explizit Bezug genommen wird. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium- C_{18-20} -alkoxypropylsulfosuccinamat.

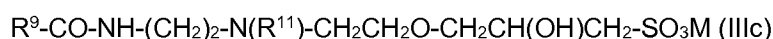
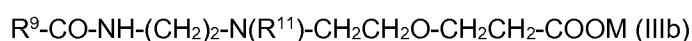
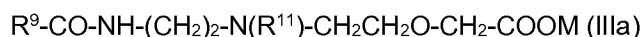
Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenstide sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (kommerziell erhältlich als Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (kommerziell erhältlich als Monawet® MO-84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (kommerziell erhältlich als Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (kommerziell erhältlich als Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (kommerziell erhältlich als Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (kommerziell erhältlich als Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester (kommerziell erhältlich als Texin® 128-P), insbesondere der Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester. In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenstide ein oder mehrere Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und/oder Sulfosuccinamide, vorzugsweise Sulfosuccinate und/oder Sulfosuccinamate, insbesondere Sulfosuccinate, in einer Menge von üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren und acylierte Aminosäuren beziehungsweise Biotenside.

Alkylamidoalkylamine

Die Alkylamidoalkylamine (INCI: Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),
 $R^9-CO-NR^{10}-(CH_2)_i-N(R^{11})-(CH_2CH_2O)_j(CH_2)_k-[CH(OH)]_l-CH_2-Z-OM$ (III) in der
 R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,
 R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest, vorzugsweise H,
 i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
 R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH₂COOM (M wie folgt definiert ist),
 j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,
 k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,
 l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,
 Z CO, SO₂, OPO(OR¹²) oder P(O)(OR¹²), wobei R¹² ein C₁₋₄-Alkylrest oder M (wie folgt definiert) ist,
 und
 M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIIc,



R^9 -CO-NH-(CH₂)₂-N(R¹¹)-CH₂CH₂O-CH₂CH(OH)CH₂-OPO₃HM (IIIId) in denen R¹¹ und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

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

Ebenfalls geeignete amphotere Tenside sind insbesondere N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethylfettsäureamidoethylamin-Na (kommerziell erhältlich als Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprinamidoethyl-N-ethyletherpropionat-Na (kommerziell erhältlich als Rewoteric® AMVSF).

Alkylsubstituierte Aminosäuren

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

R^{13} -NH-CH(R¹⁴)-(CH₂)_u-COOM' (IV) in der

R¹³ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, R¹⁴ ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest, vorzugsweise H,

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

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

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),

R^{15} -N-[(CH₂)_v-COOM'']₂ (V) in der

R¹⁵ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,

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

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

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

R^{16} -N(R¹⁷)-CH(R¹⁸)-COOM''' (VI) in der

R¹⁶ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, R¹⁷ ein Wasserstoffatom oder ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,

R¹⁸ den Rest einer der 20 natürlichen α-Aminosäuren H₂NCH(R¹⁸)COOH, und M''' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

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

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

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

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

Acylierte Aminosäuren

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{19}\text{CO}$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{19}\text{COOH}$ tragen, wobei R^{19} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß INCI unter Amino Acids zusammengefasst: Acylderivate, z.B. Natriumcocoylglutamat, Lauroylglutaminsäure, Capryloylglycin oder Myristoylmethylalanin.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von mehr als 0,1 Gew.-% und weniger als 8 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, weniger als 3 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind

Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Insbesondere bevorzugt enthält das Reinigungsmittel für harte Oberflächen einen C12-18-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C13-15-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

Diese nichtionischen Tenside weisen in Kombination mit einem Aminoxid eine gute Reinigungsleistung an mit Fett- verschmutzten harten Oberflächen, wie beispielsweise Geschirr, auf.

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

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

Alkylpolyglykoside

Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel R'O(AO)₃[G]_x, in der R' für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 6 bis 18, insbesondere 8 bis 16, besonders bevorzugt 8 bis 14 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 sowie AO für eine Alkylenoxygruppe, z.B. eine Ethylenoxy- oder Propylenoxygruppe, und a für den mittleren

Alkoxylierungsgrad von 0 bis 20 stehen. Hierbei kann die Gruppe $(AO)_3$ auch verschiedene Alkylenoxyeinheiten enthalten, z.B. Ethylenoxy- oder Propylenoxyeinheiten, wobei es sich dann bei a um den mittleren Gesamtalkoxylierungsgrad, d.h. die Summe aus Ethoxylierungs- und Propoxylierungsgrad, handelt. Soweit nachfolgend nicht näher bzw anders ausgeführt, handelt es sich bei den Alkylresten R' der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

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

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

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

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C_{10} -Dimethylaminoxid (kommerziell erhältlich als Ammonyx® DO), C_{10-14} -Fettalkohol+1,2PO+6,4EO (kommerziell erhältlich als Dehydol® 980), $C_{12/14}$ -Fettalkohol+6EO (kommerziell erhältlich als Dehydol® LS6), C_8 -

Fettalkohol+1,2PO+9EO (kommerziell erhältlich als Dehydol® O10), C_{16/20}-Guerbetalkohol+8EO, n-Butyl-verschlossen (kommerziell erhältlich als Dehypon® G2084), Gemisch aus mehreren n-Butyl-verschlossenen Niotensiden und C_{8/10}-APG (kommerziell erhältlich als Dehypon® Ke 2555), C_{8/10}-Fettalkohol+1PO+22EO-(2-hydroxydecyl)-ether (kommerziell erhältlich als Dehypon® Ke 3447), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+4PO (kommerziell erhältlich als Dehypon® LS 54 G), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+3PO, methylverschlossen (kommerziell erhältlich als Dehypon® LS 531), C_{12/14}-Fettalkohol+10EO, n-Butyl-verschlossen (kommerziell erhältlich als Dehypon® LS 104 L), C₁₁-Oxoalkohol+8EO (kommerziell erhältlich als Genapol® UD 088), C₁₃-Oxoalkohol+8EO (kommerziell erhältlich als Genapol® X 089), C_{13/15}-Fettalkohol-EO-Addukt, n-Butyl-verschlossen (kommerziell erhältlich als Plurafac® LF 221) und alkoxylierter Fettalkohol (kommerziell erhältlich als Tegotens® EC11).

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationtenside; INCI: Quaternary Ammonium Compounds) enthalten. Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, die auch als antimikrobielle Wirkstoffe bekannt sind. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden beziehungsweise dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären Ammoniumverbindungen (QAV, INCI: Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel (R')(R'')(R''')(R''')N⁺X⁻; in der R' bis R'' gleich oder verschiedene C₁₋₂₂-Alkylreste, C₇₋₂₈-Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung, bilden, darstellen und X⁻ Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf. QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid, CAS Nr. 8001-54-5), Benzalkon B (m,p-Dichlorbenzyl-dimethyl-C₁₂-

alkylammoniumchlorid, CAS Nr. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS Nr. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS Nr. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchlorid wie Di-n-decyldimethylammoniumchlorid (CAS Nr. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammomumbromid (CAS Nr. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS Nr. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS Nr. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C₈₋₁₈-Alkylresten, insbesondere C₁₂₋₁₄-Alkyl-benzylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI: PEG-5 Cocomonium Methosulfate, kommerziell erhältlich als Rewoquat® CPEM).

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

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

Als Gerüststoffe, welche ebenfalls im erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten sein können, sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600 bis 750.000 g/mol. Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 15.000 g/mol. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g/mol, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Die Mittel können ferner auch weitere hydrolytische Enzyme oder andere Enzyme in einer für die Wirksamkeit des Mittels zweckmäßigen Konzentration enthalten. Eine weitere Ausführungsform der Erfindung stellen somit Mittel dar, die ferner eines oder mehrere weitere Enzyme umfassen. Als

weitere Enzyme bevorzugt einsetzbar sind alle Enzyme, die in dem erfindungsgemäßen Mittel eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase, Xyloglucanase, β -Glucosidase, Pektinase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder andere - von den erfindungsgemäßen eingesetzten Amylasen unterscheidbare - Amylasen, sowie deren Gemische. Des Weiteren können übliche Enzymstabilisatoren enthalten sein.

In der vorliegenden Erfindung kann gegebenenfalls ein organisches Lösungsmittel vorhanden sein. Das Lösungsmittel wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotrop, Viskositätsregulator und/ oder zusätzlicher Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und optional vorhandene Elektrolyte sowie Parfüm und Farbstoff und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte.

Bevorzugte organische Lösungsmittel stammen aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanol, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Der Gewichtsanteil dieser organischen Lösungsmittel am Gesamtgewicht erfindungsgemäßer Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8,0 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5,0 Gew.-%.

Ein besonders bevorzugtes und in Bezug auf die Stabilisierung von enzymatischen Reinigungsmitteln besonders wirksames organisches Lösungsmittel ist Glycerin sowie 1,2 Propylenglykol.

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

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

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

Als Lösungsvermittler insbesondere für optional enthaltene Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine eingesetzt werden.

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

Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (beispielsweise das kommerziell erhältliche Sokalan® CP 5 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-Salz (beispielsweise das kommerziell erhältliche Sokalan® CP 10 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), modifiziertes Polycarboxylat-Na-Salz (beispielsweise das kommerziell erhältliche Sokalan® HP 25 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise das kommerziell erhältliche Silwet® L-77 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (beispielsweise das kommerziell erhältliche Silwet® L-7608 der Firma BASF, Ludwigshafen (Deutschland)) sowie Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken)), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie die kommerziell erhältlichen Verbindungen Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863 oder Tegopren® 5878 der Firma Evonik, Essen (Deutschland). In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Polymere verzichtet.

Polymere Verdickungsmittel, die in dem Reinigungsmittel ferner enthalten sein können, sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

Geeignete Polysaccharide beziehungsweise Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, beispielsweise propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate,

können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, beispielsweise Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose beziehungsweise ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropylmethyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2 - 15 \times 10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. Kelco unter dem Handelsnamen Keltrol® erhältlich ist, beispielsweise als cremefarbenes Pulver Keltrol® T (Transparent) oder als weißes Granulat Keltrol® RD (Readily Dispersable).

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

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

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

beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Reinigungsmittel frei von polymeren Verdickungsmitteln.

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

Erfindungsgemäß einsetzbare anorganische Salze sind dabei vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend farblose wasserlösliche Halogenide, Sulfate, Sulfite, Carbonate, Hydrogencarbonate, Nitrate, Nitrite, Phosphate und/oder Oxide der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Aluminiums und/oder der Übergangsmetalle; weiterhin sind Ammoniumsalze einsetzbar. Besonders bevorzugt sind dabei Halogenide und Sulfate der Alkalimetalle; vorzugsweise ist das anorganische Salz daher ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat sowie Gemische derselben. Insbesondere bevorzugt ist Natriumchlorid.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren organischen Salzen handelt es sich insbesondere um farblose wasserlösliche Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Aluminium- und/oder Übergangsmetallsalze der Carbonsäuren, einschließlich der Dicarbonsäuren. Vorzugsweise sind die Salze ausgewählt aus der Gruppe umfassend Formiat, Acetat, Propionat, Citrat, Malat, Maleat, Tartrat, Succinat, Malonat, Oxalat, Lactat, Fumarat, Adipat, Succinat, Glutarat, Methylglycindiessigsäuretrinatriumsalz sowie Gemische derselben.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel kann 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, mindestens eines wasserlöslichen Salzes enthalten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden dabei ausschließlich anorganische Salze eingesetzt, insbesondere Natriumchlorid.

Daneben können noch ein oder mehrere weitere, insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und weiteren Reinigungsmitteln für harte Oberflächen übliche Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI: Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, beispielsweise das kommerziell erhältliche Cutina® AGS der Fa. Cognis, beziehungsweise dieses enthaltende Mischungen, beispielsweise die kommerziell erhältlichen Euperlane® der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (beispielsweise das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots kommerziell erhältlich ist), Desinfektionsmittel, pH-Stellmittel, insbesondere NaOH, KOH und Puffersubstanzen, sowie Hautgefühlverbessernde oder pflegende Additive (beispielsweise dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin,

Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie beispielsweise Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie beispielsweise Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein.

Parfüms und Duftstoffe

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

Mikrokapseln

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

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

Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Kapseln und Kapselmaterialien bzw. Sphären und Sphärenmaterialien einsetzen, wie z.B. die kommerziell

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

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

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

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter Haut- und Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8,5, insbesondere 5,5 bis 8,0, bevorzugt ist. Zur Einstellung und/ oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI: Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI: Chelating Agents) sind.

Das Reinigungsmittel kann weiterhin Hydrotrope enthalten. Hierbei handelt es sich um Löslichkeitsvermittler. Geeignete Hydrotrope sind beispielsweise Harnstoff, Butylglycol, oder aliphatische kurzkettige anionische oder amphotere Lösungsvermittler.

Das Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung weist vorzugsweise nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40 °C eine Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen von größer 80 %, bevorzugt größer 90%, auf. Die Reinigungsleistung wird folgendermaßen bestimmt: mit einer bestimmten Menge an Stärke angeschmutzte und getrocknete Stahlbleche werden einige Minuten in Produktlösung eingeweicht. Nach Abspülen und erneuter Trocknung wird die entfernte Stärke gravimetrisch gemessen.

Das Reinigungsmittel kann unverdünnt oder als wässrige Verdünnung entweder direkt oder mittels eines Schwammes oder einer Bürste auf die zu reinigende Oberfläche aufgebracht werden und anschließend mit Wasser wieder entfernt werden. Das Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung wird zum Reinigen und/oder Desinfizieren von Oberflächen, bevorzugt harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr und Kochutensilien verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Reinigungsmittel eine Viskosität von mindestens 500 mPa.s, bevorzugt mindestens 1.000 mPa.s auf und/oder die Viskosität beträgt höchstens 20000 mPa.s, bevorzugt höchstens 10000 mPa.s, gemessen mittels Brookfield DVII+ (Small Sample Adapter, Spindel SC4-31, T = 20°C, Scherrate 1,5 s⁻¹ (bei 20000 mPa.s) bis 30 s⁻¹ (bei 500 mPa.s bis 1000 mPa.s)).

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen illustriert, ist aber nicht auf diese beschränkt.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurde ein konzentriertes Reinigungsmittel durch Vermischen folgender Komponenten hergestellt.

2,0 Gew.-% Aminoxid C12-18

4,0 Gew.-% Fettalkoholethersulfat C12-14 mit 2EO

4 Gew.-% Cocamidopropylbetain

0,1 Gew.-% Amplify 12 L oder Amplify Prime

0,2 Gew.-% Parfüm

0,01 Gew.-% Farbstoff

0,1 Gew.-% Konservierungsmittel

ad 100 Gew.-% Wasser

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde ein konzentriertes Reinigungsmittel durch Vermischen folgender Komponenten hergestellt.

2,0 Gew.-% Aminoxid C12-18

8,0 Gew.-% Fettalkoholethersulfat C12-14 mit 2EO

0,1 Gew.-% Amplify 12 L oder Amplify Prime

0,2 Gew.-% Parfüm

0,01 Gew.-% Farbstoff

0,1 Gew.-% Konservierungsmittel

Ad 100 Gew.-% Wasser

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde ein konzentriertes Reinigungsmittel durch Vermischen folgender Komponenten hergestellt.

2,0 Gew.-% Aminoxid C12-18

4,0 Gew.-% Fettalkoholethersulfat C12-14 mit 2EO

0,1 Gew.-% Amplify 12 L oder Amplify Prime

0,2 Gew.-% Parfüm

0,01 Gew.-% Farbstoff

0,1 Gew.-% Konservierungsmittel

Ad 100 Gew.-% Wasser

Die Amylasestabilität der beiden Zusammensetzungen wurde getestet. Dabei wurde die Reinigungsleistung bezüglich stärkehaltigen Anschmutzungen nach 12 Wochen Lagerung bei 40 °C ermittelt. Die Reinigungsleistung wird folgendermaßen bestimmt: mit einer bestimmten Menge Stärke angeschmutzte und getrocknete Stahlbleche werden einige Minuten in Produktlösung eingeweicht. Nach abspülen und erneuter Trocknung wird die entfernte Stärke gravimetrisch gemessen. Beispiel 1 zeigte 94 % Reinigungsleistung während Vergleichsbeispiele 2 und 3 lediglich 50 - 60% Reinigungsleistung aufwiesen.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, umfassend
 - (a) 0,2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Aminoxids;
 - (b) 5 bis 20 Gew.-% mindestens eines Fettalkoholethersulfats;
 - (c) 1×10^{-8} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein mindestens einer Amylase die mindestens 90 % Sequenzidentität zu der in SEQ ID NO:1 oder SEQ ID NO:2 angegebenen Aminosäuresequenz über die gesamte Länge aufweist;
 - (d) 0,5 bis 10 Gew.-% mindestens eines Betains;
 - (e) 0 bis 20 Gew.-% an Zusatzstoffen und/oder Additiven;
 - (f) 0 bis 94,29 Gew.-% an Wasser; wobei die Summe von (a) bis (f) 100 Gew.-% beträgt.
2. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, wobei
 - (a) in 0,3 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, enthalten ist und/oder das mindestens eine Aminoxid ausgewählt ist aus Alkyldimethylaminoxid, Alkylamidoaminoxid und Alkoxyalkylaminoxid oder Mischungen davon.
3. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei
 - (b) in 6 bis 16 Gew.-% enthalten ist und/oder das mindestens eine Fettalkoholethersulfat 1 bis 12, bevorzugt 2 bis 10, weiter bevorzugt 2 bis 4, Ethoxylateinheiten aufweist und/oder ein C6 bis C22, bevorzugt ein C8 bis C18, Alkyl aufweist.
4. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei (c) in 10^{-7} bis 3 Gew.-% enthalten ist und/oder die Amylase mit SEQ ID NO:1 ist und/oder die Amylase mit SEQ ID NO:2 ist.
5. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das mindestens eine Betain (d) in 0,75 bis 9 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 8 Gew.-%, enthalten ist und/oder ausgewählt ist aus Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Imidazoliminiumbetainen, Sulfobetainen und Phosphobetainen oder Gemischen davon.
6. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% an Zusatzstoffen und/oder Additiven (e) enthalten sind und/oder diese ausgewählt sind aus Parfümen, Duftstoffen, Farbstoffen und Konservierungsmitteln oder Gemische davon.
7. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei 50 bis 92 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, an Wasser (f) enthalten sind.

8. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Reinigungsmittel eine Viskosität von mindestens 500 mPa.s, bevorzugt mindestens 1.000 mPa.s aufweist und/oder die Viskosität höchstens 20000 mPa.s, bevorzugt höchstens 10000 mPa.s beträgt, gemessen mittels Brookfield DVII+ mit einem Small Sample Adapter, Spindel SC4-31, T = 20°C, Scherrate 1,5 s⁻¹, bei 20000 mPa.s und bis 30 s⁻¹, bei 500 mPa.s bis 1000 mPa.s.
9. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, welches einen pH-Wert von 3 bis 12, bevorzugt 6 bis 8 aufweist.
10. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, welches nach einer Lagerung von 12 Wochen bei 40 °C eine Reinigungsleistung gegenüber stärkehaltigen Anschmutzungen von größer 80 %, bevorzugt größer 90%, aufweist.
11. Verwendung des Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zum Reinigen und/oder Desinfizieren von Oberflächen, insbesondere mit stärkehaltigen Anschmutzungen, bevorzugt harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr und Kochutensilien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/077457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C11D 1/90</i> (2006.01)i; <i>C11D 1/92</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/386</i> (2006.01)i; <i>C11D 1/94</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, FSTA		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017162646 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28 September 2017 (2017-09-28) * formulations V6, V7 and E2 *; pages 17-18	1-3,5-11
X	WO 2013131941 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12 September 2013 (2013-09-12) pages 18-19; table 1	1-3,5-11
X	WO 2013110705 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 01 August 2013 (2013-08-01) page 17; table 1	1-3,5-11
X	WO 2014124948 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 21 August 2014 (2014-08-21) pages 19-20,31	1-3,5-11
A	EP 1398367 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; GENENCOR INT [US]) 17 March 2004 (2004-03-17) example 21	1
A	US 6774099 B1 (SCHEIBEL JEFFREY JOHN [US] ET AL) 10 August 2004 (2004-08-10) example 8	1
A	US 5990065 A (VINSON PHILLIP KYLE [US] ET AL) 23 November 1999 (1999-11-23) the whole document	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 January 2019		Date of mailing of the international search report 25 January 2019
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Smalt, Rolf Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/077457

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003100466 A1 (FOLEY PETER ROBERT [US] ET AL) 29 May 2003 (2003-05-29) the whole document	1
A	WO 2017144365 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 31 August 2017 (2017-08-31) the whole document	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/077457

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017162646	A1	28 September 2017	DE	102016204061	A1	28 September 2017
				EP	3433351	A1	30 January 2019
				WO	2017162646	A1	28 September 2017
WO	2013131941	A1	12 September 2013	DE	102012203475	A1	12 September 2013
				EP	2823028	A1	14 January 2015
				WO	2013131941	A1	12 September 2013
WO	2013110705	A1	01 August 2013	DE	102012200959	A1	25 July 2013
				EP	2807242	A1	03 December 2014
				KR	20140119131	A	08 October 2014
				RU	2014134323	A	20 March 2016
				US	2014329734	A1	06 November 2014
				WO	2013110705	A1	01 August 2013
				ZA	201406200	B	27 January 2016
WO	2014124948	A1	21 August 2014	DE	102013202450	A1	14 August 2014
				EP	2956533	A1	23 December 2015
				WO	2014124948	A1	21 August 2014
EP	1398367	A1	17 March 2004	AR	013718	A1	10 January 2001
				AR	013719	A1	10 January 2001
				AR	015977	A1	30 May 2001
				AR	016969	A1	01 August 2001
				AR	052281	A2	07 March 2007
				AR	052282	A2	07 March 2007
				AR	052353	A2	14 March 2007
				AR	052354	A2	14 March 2007
				AR	052355	A2	14 March 2007
				AR	052453	A2	21 March 2007
				AT	292179	T	15 April 2005
				AT	314478	T	15 January 2006
				AT	384799	T	15 February 2008
				AT	399469	T	15 July 2008
				AT	416624	T	15 December 2008
				AT	417099	T	15 December 2008
				AT	445002	T	15 October 2009
				AT	511540	T	15 June 2011
				AT	513479	T	15 July 2011
				AU	742573	B2	10 January 2002
				AU	742632	B2	10 January 2002
				AU	742694	B2	10 January 2002
				AU	758371	B2	20 March 2003
				AU	1199699	A	10 May 1999
				AU	1276299	A	10 May 1999
				AU	8733701	A	03 January 2002
				BR	9813115	A	15 August 2000
BR	9813260	A	22 August 2000				
BR	9813266	A	20 November 2001				
BR	9813879	A	26 September 2000				
BR	9814097	A	03 October 2000				
BR	9815230	A	02 October 2001				
CA	2306794	A1	29 April 1999				
CA	2306894	A1	29 April 1999				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/077457

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		CA 2307638 A1	29 April 1999
		CA 2307640 A1	29 April 1999
		CA 2308113 A1	29 April 1999
		CA 2308206 A1	29 April 1999
		CA 2618389 A1	29 April 1999
		CA 2672492 A1	29 April 1999
		CA 2672500 A1	29 April 1999
		CN 1279720 A	10 January 2001
		CN 1279721 A	10 January 2001
		CN 1286723 A	07 March 2001
		CN 1286724 A	07 March 2001
		CN 1306577 A	01 August 2001
		CN 1327476 A	19 December 2001
		CN 1597898 A	23 March 2005
		CN 1597899 A	23 March 2005
		CN 102021159 A	20 April 2011
		CZ 20001477 A3	12 December 2001
		CZ 20001478 A3	12 December 2001
		CZ 20001479 A3	16 January 2002
		CZ 20001493 A3	14 November 2001
		CZ 20001503 A3	13 December 2000
		CZ 20001504 A3	14 March 2001
		DE 69829577 T2	02 February 2006
		DE 69833015 T2	10 August 2006
		DE 69839057 T2	12 March 2009
		DK 1025194 T3	06 April 2009
		DK 1025239 T3	02 June 2008
		DK 1025240 T3	22 May 2006
		DK 1025241 T3	08 August 2005
		DK 1027418 T3	10 November 2008
		DK 1398367 T3	06 April 2009
		DK 1571199 T3	26 September 2011
		DK 1612271 T3	12 September 2011
		DK 1624050 T3	15 February 2010
		EG 21711 A	27 February 2002
		EG 22075 A	31 July 2002
		EP 1025194 A1	09 August 2000
		EP 1025239 A2	09 August 2000
		EP 1025240 A2	09 August 2000
		EP 1025241 A2	09 August 2000
		EP 1027418 A1	16 August 2000
		EP 1082404 A2	14 March 2001
		EP 1398367 A1	17 March 2004
		EP 1571199 A2	07 September 2005
		EP 1612271 A2	04 January 2006
		EP 1624050 A2	08 February 2006
		ES 2241180 T3	16 October 2005
		ES 2255189 T3	16 June 2006
		ES 2301214 T3	16 June 2008
		ES 2310014 T3	16 December 2008

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/077457

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		ES 2319401 T3	07 May 2009
		ES 2319470 T3	07 May 2009
		ES 2332915 T3	15 February 2010
		HK 1039159 A1	09 May 2008
		HU 0100859 A2	28 June 2001
		HU 0103080 A2	28 December 2001
		HU 0104539 A2	29 April 2002
		ID 25637 A	19 October 2000
		ID 25897 A	09 November 2000
		ID 26501 A	11 January 2001
		ID 28256 A	10 May 2001
		JP 4346237 B2	21 October 2009
		JP 4511025 B2	28 July 2010
		JP 5612026 B2	22 October 2014
		JP 2001520044 A	30 October 2001
		JP 2001520045 A	30 October 2001
		JP 2001520046 A	30 October 2001
		JP 2001520305 A	30 October 2001
		JP 2001520307 A	30 October 2001
		JP 2001520308 A	30 October 2001
		JP 2012183078 A	27 September 2012
		KR 20010024554 A	26 March 2001
		KR 20010024555 A	26 March 2001
		KR 20010031374 A	16 April 2001
		KR 20010031377 A	16 April 2001
		MA 24811 A1	31 December 1999
		MA 25044 A1	01 October 2000
		NO 20001899 A	19 June 2000
		NO 20001900 A	15 June 2000
		NO 20001901 A	19 June 2000
		NZ 519204 A	27 February 2004
		NZ 520770 A	28 May 2004
		NZ 520771 A	25 June 2004
		PL 340600 A1	12 February 2001
		PT 1025194 E	17 March 2009
		PT 1025239 E	30 April 2008
		PT 1025241 E	31 August 2005
		PT 1027418 E	14 October 2008
		PT 1398367 E	12 March 2009
		PT 1571199 E	27 September 2011
		PT 1612271 E	01 September 2011
		PT 1624050 E	13 January 2010
		TR 200001111 T2	23 December 2002
		TR 200001112 T2	21 January 2002
		TR 200001113 T2	21 May 2002
		TR 200002013 T2	22 January 2001
		TR 200002014 T2	21 December 2000
		TR 200002057 T2	21 March 2001
		TR 200101199 T2	21 May 2002
		TR 200101861 T2	21 June 2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/077457

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		TW 562859 B	21 November 2003
		TW 585912 B	01 May 2004
		US 6312936 B1	06 November 2001
		US 6482628 B1	19 November 2002
		US 6673590 B1	06 January 2004
		US 2003073222 A1	17 April 2003
		US 2003119690 A1	26 June 2003
		WO 9920723 A2	29 April 1999
		WO 9920726 A1	29 April 1999
		WO 9920769 A2	29 April 1999
		WO 9920770 A2	29 April 1999
		WO 9920771 A2	29 April 1999
US 6774099	B1 10 August 2004	NONE	
US 5990065	A 23 November 1999	CN 101538513 A	23 September 2009
		US 5990065 A	23 November 1999
		ZA 9711423 B	24 June 1998
US 2003100466	A1 29 May 2003	NONE	
WO 2017144365	A1 31 August 2017	DE 102016202804 A1	24 August 2017
		EP 3420061 A1	02 January 2019
		US 2018362891 A1	20 December 2018
		WO 2017144365 A1	31 August 2017

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D1/90 C11D1/92 C11D3/386 C11D1/94 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, FSTA		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2017/162646 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 28. September 2017 (2017-09-28) * Rezepturen V6, V7 und E2 *; Seiten 17-18 -----	1-3,5-11
X	WO 2013/131941 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 12. September 2013 (2013-09-12) Seiten 18-19; Tabelle 1 -----	1-3,5-11
X	WO 2013/110705 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 1. August 2013 (2013-08-01) Seite 17; Tabelle 1 -----	1-3,5-11
X	WO 2014/124948 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 21. August 2014 (2014-08-21) Seiten 19-20,31 -----	1-3,5-11
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
17. Januar 2019	25/01/2019	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Smalt, Rolf	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 398 367 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; GENENCOR INT [US]) 17. März 2004 (2004-03-17) Beispiel 21	1
A	----- US 6 774 099 B1 (SCHEIBEL JEFFREY JOHN [US] ET AL) 10. August 2004 (2004-08-10) Beispiel 8	1
A	----- US 5 990 065 A (VINSON PHILLIP KYLE [US] ET AL) 23. November 1999 (1999-11-23) das ganze Dokument	1
A	----- US 2003/100466 A1 (FOLEY PETER ROBERT [US] ET AL) 29. Mai 2003 (2003-05-29) das ganze Dokument	1
A	----- WO 2017/144365 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 31. August 2017 (2017-08-31) das ganze Dokument	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/077457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2017162646 A1	28-09-2017	DE 102016204061 A1 WO 2017162646 A1	28-09-2017 28-09-2017
WO 2013131941 A1	12-09-2013	DE 102012203475 A1 EP 2823028 A1 WO 2013131941 A1	12-09-2013 14-01-2015 12-09-2013
WO 2013110705 A1	01-08-2013	DE 102012200959 A1 EP 2807242 A1 KR 20140119131 A RU 2014134323 A US 2014329734 A1 WO 2013110705 A1 ZA 201406200 B	25-07-2013 03-12-2014 08-10-2014 20-03-2016 06-11-2014 01-08-2013 27-01-2016
WO 2014124948 A1	21-08-2014	DE 102013202450 A1 EP 2956533 A1 WO 2014124948 A1	14-08-2014 23-12-2015 21-08-2014
EP 1398367 A1	17-03-2004	AR 013718 A1 AR 013719 A1 AR 015977 A1 AR 016969 A1 AR 052281 A2 AR 052282 A2 AR 052353 A2 AR 052354 A2 AR 052355 A2 AR 052453 A2 AT 292179 T AT 314478 T AT 384799 T AT 399469 T AT 416624 T AT 417099 T AT 445002 T AT 511540 T AT 513479 T AU 742573 B2 AU 742632 B2 AU 742694 B2 AU 758371 B2 AU 1199699 A AU 1276299 A AU 8733701 A BR 9813115 A BR 9813260 A BR 9813266 A BR 9813879 A BR 9814097 A BR 9815230 A CA 2306794 A1 CA 2306894 A1 CA 2307638 A1 CA 2307640 A1 CA 2308113 A1 CA 2308206 A1 CA 2618389 A1	10-01-2001 10-01-2001 30-05-2001 01-08-2001 07-03-2007 07-03-2007 14-03-2007 14-03-2007 14-03-2007 21-03-2007 15-04-2005 15-01-2006 15-02-2008 15-07-2008 15-12-2008 15-12-2008 15-10-2009 15-06-2011 15-07-2011 10-01-2002 10-01-2002 10-01-2002 20-03-2003 10-05-1999 10-05-1999 03-01-2002 15-08-2000 22-08-2000 20-11-2001 26-09-2000 03-10-2000 02-10-2001 29-04-1999 29-04-1999 29-04-1999 29-04-1999 29-04-1999 29-04-1999 29-04-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/077457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		CA 2672492 A1	29-04-1999
		CA 2672500 A1	29-04-1999
		CN 1279720 A	10-01-2001
		CN 1279721 A	10-01-2001
		CN 1286723 A	07-03-2001
		CN 1286724 A	07-03-2001
		CN 1306577 A	01-08-2001
		CN 1327476 A	19-12-2001
		CN 1597898 A	23-03-2005
		CN 1597899 A	23-03-2005
		CN 102021159 A	20-04-2011
		CZ 20001477 A3	12-12-2001
		CZ 20001478 A3	12-12-2001
		CZ 20001479 A3	16-01-2002
		CZ 20001493 A3	14-11-2001
		CZ 20001503 A3	13-12-2000
		CZ 20001504 A3	14-03-2001
		DE 69829577 T2	02-02-2006
		DE 69833015 T2	10-08-2006
		DE 69839057 T2	12-03-2009
		DK 1025194 T3	06-04-2009
		DK 1025239 T3	02-06-2008
		DK 1025240 T3	22-05-2006
		DK 1025241 T3	08-08-2005
		DK 1027418 T3	10-11-2008
		DK 1398367 T3	06-04-2009
		DK 1571199 T3	26-09-2011
		DK 1612271 T3	12-09-2011
		DK 1624050 T3	15-02-2010
		EG 21711 A	27-02-2002
		EG 22075 A	31-07-2002
		EP 1025194 A1	09-08-2000
		EP 1025239 A2	09-08-2000
		EP 1025240 A2	09-08-2000
		EP 1025241 A2	09-08-2000
		EP 1027418 A1	16-08-2000
		EP 1082404 A2	14-03-2001
		EP 1398367 A1	17-03-2004
		EP 1571199 A2	07-09-2005
		EP 1612271 A2	04-01-2006
		EP 1624050 A2	08-02-2006
		ES 2241180 T3	16-10-2005
		ES 2255189 T3	16-06-2006
		ES 2301214 T3	16-06-2008
		ES 2310014 T3	16-12-2008
		ES 2319401 T3	07-05-2009
		ES 2319470 T3	07-05-2009
		ES 2332915 T3	15-02-2010
		HK 1039159 A1	09-05-2008
		HU 0100859 A2	28-06-2001
		HU 0103080 A2	28-12-2001
		HU 0104539 A2	29-04-2002
		ID 25637 A	19-10-2000
		ID 25897 A	09-11-2000
		ID 26501 A	11-01-2001
		ID 28256 A	10-05-2001
		JP 4346237 B2	21-10-2009
		JP 4511025 B2	28-07-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/077457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
		JP 5612026 B2	22-10-2014	
		JP 2001520044 A	30-10-2001	
		JP 2001520045 A	30-10-2001	
		JP 2001520046 A	30-10-2001	
		JP 2001520305 A	30-10-2001	
		JP 2001520307 A	30-10-2001	
		JP 2001520308 A	30-10-2001	
		JP 2012183078 A	27-09-2012	
		KR 20010024554 A	26-03-2001	
		KR 20010024555 A	26-03-2001	
		KR 20010031374 A	16-04-2001	
		KR 20010031377 A	16-04-2001	
		MA 24811 A1	31-12-1999	
		MA 25044 A1	01-10-2000	
		NO 20001899 A	19-06-2000	
		NO 20001900 A	15-06-2000	
		NO 20001901 A	19-06-2000	
		NZ 519204 A	27-02-2004	
		NZ 520770 A	28-05-2004	
		NZ 520771 A	25-06-2004	
		PL 340600 A1	12-02-2001	
		PT 1025194 E	17-03-2009	
		PT 1025239 E	30-04-2008	
		PT 1025241 E	31-08-2005	
		PT 1027418 E	14-10-2008	
		PT 1398367 E	12-03-2009	
		PT 1571199 E	27-09-2011	
		PT 1612271 E	01-09-2011	
		PT 1624050 E	13-01-2010	
		TR 200001111 T2	23-12-2002	
		TR 200001112 T2	21-01-2002	
		TR 200001113 T2	21-05-2002	
		TR 200002013 T2	22-01-2001	
		TR 200002014 T2	21-12-2000	
		TR 200002057 T2	21-03-2001	
		TR 200101199 T2	21-05-2002	
		TR 200101861 T2	21-06-2002	
		TW 562859 B	21-11-2003	
		TW 585912 B	01-05-2004	
		US 6312936 B1	06-11-2001	
		US 6482628 B1	19-11-2002	
		US 6673590 B1	06-01-2004	
		US 2003073222 A1	17-04-2003	
		US 2003119690 A1	26-06-2003	
		WO 9920723 A2	29-04-1999	
		WO 9920726 A1	29-04-1999	
		WO 9920769 A2	29-04-1999	
		WO 9920770 A2	29-04-1999	
		WO 9920771 A2	29-04-1999	
US 6774099	B1	10-08-2004	KEINE	
US 5990065	A	23-11-1999	CN 101538513 A US 5990065 A ZA 9711423 B	23-09-2009 23-11-1999 24-06-1998
US 2003100466	A1	29-05-2003	KEINE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/077457

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2017144365 A1	31-08-2017	DE 102016202804 A1	24-08-2017
		EP 3420061 A1	02-01-2019
		US 2018362891 A1	20-12-2018
		WO 2017144365 A1	31-08-2017
