

(19)



(11)

EP 2 108 037 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
28.04.2010 Patentblatt 2010/17

(51) Int Cl.:
C11D 1/29 ^(2006.01) **C11D 1/94** ^(2006.01)
C11D 3/37 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07857241.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/063203

(22) Anmeldetag: **04.12.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/068235 (12.06.2008 Gazette 2008/24)

(54) **REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN**

CLEANING COMPOSITIONS FOR HARD SURFACES

AGENTS DE NETTOYAGE POUR SURFACES DURES

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **05.12.2006 DE 102006057632**
22.08.2007 DE 102007039649

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.2009 Patentblatt 2009/42

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:

- **RONG, Haitao**
64287 Darmstadt (DE)
- **SCHWEINSBERG, Matthias**
40764 Langenfeld (DE)
- **SOLDANSKI, Heinz-Dieter**
45219 Essen (DE)
- **GLESIOUS, Marina**
64291 Darmstadt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 679 653 WO-A-02/22770
US-A1- 2004 096 507 US-B1- 6 255 434

EP 2 108 037 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Reinigungsmittel für die Reinigung von harten Oberflächen, insbesondere von Geschirr.

[0002] Im Anschluß an die manuelle feuchte oder nasse Reinigung harter Oberflächen in Haushalt und Gewerbe mit einer wäßrigen tensidhaltigen Lösung werden die feuchten oder nassen harten Oberflächen entweder einfach trocknen gelassen oder in einem weiteren Arbeitsgang getrocknet, üblicherweise mit Hilfe eines saugfähigen Gegenstands. Die Oberflächen trocknen zu lassen ist weniger arbeitsaufwendig, dauert aber länger und führt bei glänzenden (spiegelnden, reflektierenden) harten Oberflächen, beispielsweise aus Glas, Porzellan, Keramik, Kunststoff oder Metall, regelmäßig zur Bildung unerwünschter sichtbarer Rückstände wie Flecken (Wasserflecken) oder Streifen wie auch zu einem Glanzverlust bzw. stumpfen Aussehen. Dies gilt besonders für die manuelle Reinigung von Geschirr, insbesondere Gläsern und anderem Geschirr aus Glas, wenn das Geschirr zunächst in einer sogenannten Spülflotte, einer wäßrigen Lösung eines tensidhaltigen Mittels, üblicherweise bei erhöhter Temperatur von beispielsweise etwa 45 °C gereinigt und anschließend nicht mit einem saugfähigen Tuch abgetrocknet, sondern an der Luft trocknen gelassen wird. Bei der Entnahme eines gereinigten Glases oder Tellers aus der Spülflotte wird die Spülflotte zunächst aus- bzw. abgegossen und Glas oder Teller zum Trocknen abgestellt. Die auf der Oberfläche des Glases oder Tellers verbliebene Spülflottenschicht läuft nun langsam ab, bis schließlich die Spülflottenschicht auf der Oberfläche so dünn geworden ist, dass sie nicht mehr abläuft, sondern nur noch durch (Selbst-)Trocknung abnimmt. Die Trocknung findet auch bereits während des Ablaufs statt.

[0003] Die internationale Patentanmeldung WO 96/18717 A1 (Colgate-Palmolive Company) offenbart ein hautmildes flüssiges wäßriges Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Form einer klaren Mikroemulsion, das Fett- bzw. Bad-schmutz entfernt sowie auf nicht nachgespülten Oberflächen eine glänzendes Aussehen hinterläßt und 14 bis 24 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes eines C12-18-Paraffinsulfonats, 2 bis 6 Gew.-% eines Alkalimetallsalzes eines ethoxylierten C12-18-Alkylethersulfats und 2 bis 8 Gew.-% eines Betaintensids sowie ein nichtionisches Tensid, wenigstens einen Lösungsvermittler, ein Cotensid und einen wasserunlöslichen Kohlenwasserstoff, ein Parfüm oder ein etherisches Öl enthält. Nachteilig ist das ungünstige Trocknungsverhalten derartiger Zusammensetzungen.

[0004] Daher besteht der Bedarf, schnelltrocknende, tensidhaltige Reinigungsmittel zur Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, die ein verbessertes Abtrocknungs- und Glanzverhalten aufweisen.

[0005] Die US 6423661 B1 beschreibt silyl-terminierte Präpolymere, zu deren Herstellung die OH-Gruppen eines Polyether-Polyols, welches bis zu acht Arme aufweisen kann, mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden. Die erhaltenen, Präpolymere genannten Verbindungen dienen zur Verwendung in Klebstoffen. Eine Verwendung der Präpolymere in Reinigungsmitteln wird nicht offenbart.

[0006] Aus der US 2003/0153712 A1 ist ein Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen bekannt. Zur Herstellung wird ein Polyether-Diol zunächst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt, und die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung anschließend weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen behandelt. Die beschriebenen, zweiarmige Polyalkoxylate darstellenden Präpolymere dienen zur Herstellung von Dichtmassen und Klebstoffen.

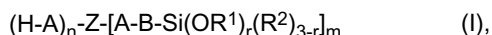
[0007] Die US 2004/0096507 A1 beschäftigt sich mit sechsbarmigen Polyethylenglykol-Derivaten und offenbart ein vollständig silyl-terminiertes Derivat, welches ausgehend von Sorbitol als Zentraleinheit hergestellt werden kann. Die in dem Dokument beschriebenen Polyethylenglykol-Derivate sollen zur Herstellung biologisch abbaubarer polymerer Hydrogele und zum medizinischpharmazeutischen Einsatz, beispielsweise für Implantate, geeignet sein.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, das Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten von wäßrigen tensidhaltigen Lösungen zur Reinigung harter Oberflächen zu verbessern, insbesondere die Trocknung bzw. den Ablauf zu beschleunigen.

[0009] Die vorliegende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein wässriges flüssiges Mittel, enthaltend:

(a) mindestens ein Alkylethersulfat

(b) mindestens ein mehrarmiges Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I)



worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Al-

kylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und m+n einen Wert von 3 bis 100 aufweist, und

(c) 0 - 50 % mindestens eines Alkyl- und/oder Arylsulfonats;

(d) 0 - 15 % mindestens eines Alkylsulfats und/oder

(e) 0 - 20 % mindestens eines Amphotensids.

[0010] Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass der Zusatz von Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I) zu herkömmlichen Reinigungsmittelrezepturen erheblich zur Verbesserung des Trocknungs- und Ablaufverhaltens bei gleichbleibender Spülkraft beiträgt.

[0011] Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich als Reinigungsmittel für harte Oberflächen (kurz: Reinigungsmittel) und insbesondere als Handgeschirrspülmittel (kurz: Spülmittel). Das mindestens eine Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) verbessert das Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten, d.h. es erhöht insbesondere die Trocknungsgeschwindigkeit und verringert die Rückstandsbildung.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Mittel zur manuellen Reinigung harter Oberflächen verwendet, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr. Als harte Oberflächen kommen neben Geschirr auch alle übrigen harten Oberflächen, insbesondere aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall, in Haushalt und Gewerbe in Frage. Hauptvorteil des erfindungsgemäßen Mittels bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung ist das durch das mindestens eine Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) deutlich verbesserte Trocknungs- bzw. Ablaufverhalten, insbesondere die hohe Trocknungsgeschwindigkeit bzw. kurze Trocknungszeit, die hohe Ablaufgeschwindigkeit bzw. kurze Ablaufzeit sowie die geringe Rückstandsbildung und der bewahrte Glanz. Unter Trocknung wird hierbei sowohl das Trocknen insgesamt verstanden, insbesondere bis weder optisch noch haptisch Feuchtigkeit auf der Oberfläche wahrnehmbar ist, als auch im besonderen das Trocknen im Anschluß an das Ablauen. Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demzufolge die Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Verbesserung des Trocknungs- und/oder Ablaufverhaltens.

[0013] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels bzw. der erfindungsgemäßen Verwendung ist die hohe Reinigungswirkung (Synonyme: Reinigungsleistung oder -vermögen bzw. Spülwirkung, -leistung oder -vermögen), speziell an fetthaltigen Ansammlungen.

[0014] Noch ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Mittels ist seine hohe Lagerstabilität.

[0015] Mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate im Sinne dieser Erfindung enthalten Polymerarme, die im Wesentlichen sternförmig beziehungsweise radial an eine Zentraleinheit gebunden sind.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) oder ein Gemisch aus mehreren dieser Verbindungen eingesetzt, wobei das Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) 500 bis 50000 beträgt, vorzugsweise 1000 bis 20000, und insbesondere bevorzugt 2000 bis 10000. Das Silyl-Polyalkoxylat enthält dabei vorzugsweise 0,3 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Silizium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Silyl-Polyalkoxylats.

[0017] Z steht vorzugsweise für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei der Rest gesättigt oder ungesättigt und insbesondere auch aromatisch sein kann. Besonders bevorzugt steht Z für den dreiwertigen Rest von Glycerol oder den drei- bis achtwertigen Rest eines Zuckers, beispielsweise den sechswertigen Rest von Sorbitol oder den achtwertigen Rest von Sucrose. Unter dem x-wertigen Rest eines der vorgenannten Polyole ist dabei dasjenige Molekülfragment zu verstehen, welches von dem Polyol nach Entfernung der Wasserstoffatome von x alkoholischen oder phenolischen Hydroxygruppen verbleibt. Grundsätzlich kann Z für jede Zentraleinheit stehen, welche aus der Literatur zur Herstellung von sternförmigen (Prä)polymeren bekannt ist.

[0018] Weiter ist es besonders bevorzugt, wenn in Formel (1) n für 0, 1 oder 2 steht und m eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

[0019] A steht vorzugsweise für Gruppen ausgewählt aus Poly-C₂-C₄-alkylenoxiden, besonders bevorzugt für ein (Co) polymerisat aus Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, insbesondere für ein Copolymerisat mit einem Propylenoxidanteil von bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% und besonders bevorzugt von bis zu 20 Gew.%, wobei es sich um Random- und/oder Blockcopolymerisate handeln kann. Demzufolge steht in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in Formel (I) A für -(CHR³-CHR⁴-O)_p-, wobei R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.

[0020] B steht insbesondere für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen, niedermolekularen organischen Rest mit vorzugsweise 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele für zweiwertige niedermolekulare organische Reste sind kurzkettige aliphatische und heteroaliphatische Reste wie beispielsweise -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -C(O)-NH-(CH₂)₃- und -C(O)-NH-X-NH-C(O)-NH-(CH₂)₃-, wobei X für einen zweiwertigen aromatischen Rest wie den Phenylrest oder für einen Alkyldenrest steht. Ganz besonders bevorzugt steht B für eine Bindung oder für den Rest -C(O)-NH-(CH₂)₃-.

[0021] Vorzugsweise stehen R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Methyl oder Ethyl, und r für 2 oder 3. Beispiele für Reste $-\text{Si}(\text{OR}^1)_r(\text{R}^2)_{3-r}$ sind Dimethylethoxysilyl-, Dimethylmethoxysilyl-, Diisopropylethoxysilyl-, Methylmethoxysilyl-, Methyl-diethoxysilyl-, Trimethoxysilyl-, Triethoxysilyl- oder Tri-*t*-Butoxysilyl-Reste, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Trimethoxysilyl- und Triethoxysilyl-Reste.

[0022] Ganz besonders bevorzugt ist es, wenn R^1 und R^2 gleich sind und für Methyl oder Ethyl stehen.

[0023] Weiterhin ist es besonders bevorzugt, wenn r für die Zahl 3 steht.

[0024] Die Summe $m+n$ beträgt vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 8, und stimmt mit der Anzahl der Arme überein, welche in der Verbindung (I) an die Zentraleinheit Z gebunden ist. Die Zentraleinheit besitzt daher vorzugsweise 3 bis 50, insbesondere 3 bis 10 und besonders bevorzugt 3 bis 8 Sauerstoffatome, welche als Anknüpfungspunkte für die Arme dienen.

[0025] In einer besonderen Ausführungsform ist n gleich 0. Für den Fall, dass $n>0$ ist, liegt das Verhältnis n/m zwischen 99/1 und 1/99, vorzugsweise 49/1 und 1/49, und insbesondere 9/1 und 1/9.

[0026] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Gemisch aus mindestens zwei, insbesondere zwei bis vier verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I) eingesetzt.

[0027] Besonders bevorzugt ist es dabei, wenn sich die mindestens zwei verschiedenen mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate in der Anzahl ihrer Arme unterscheiden. Vorteilhafterweise wird dabei ein erstes Silyl-Polyalkoxylat mit 3 bis 6 Armen mit einem zweiten Silyl-Polyalkoxylat mit 6 bis 10 Armen kombiniert.

[0028] Insbesondere bevorzugt sind Gemische umfassend mindestens zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $n=0$, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der mehrarmigen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) mit $m=3$, $m=6$ und $m=8$.

[0029] Wenn zwei verschiedene mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate eingesetzt werden, liegen sie in der Regel in einem Mengenverhältnis von 99:1 bis 1:99, vorzugsweise von 49:1 bis 1:49, und insbesondere von 9:1 bis 1:9 vor.

[0030] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Mittel weiterhin mindestens ein hydrolysierbares Kieselsäurederivat.

[0031] Unter hydrolysierbaren Kieselsäurederivaten sind insbesondere die Ester der Orthokieselsäure zu verstehen, insbesondere die Tetraalkoxysilane und ganz besonders bevorzugt Tetraethoxysilan.

[0032] In dieser Ausführungsform ist es besonders vorteilhaft, wenn das Mengenverhältnis von Silyl-Polyalkoxylat oder Silyl-Polyalkoxylat-Gemisch zu dem mindestens einen hydrolysierbaren Kieselsäurederivat 90:10 bis 10:90, vorzugsweise 50:50 bis 10:90, und insbesondere 40:60 bis 20:80 beträgt.

[0033] Das mindestens eine Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) wird üblicherweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

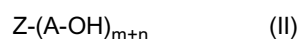
[0034] Soweit die erfindungsgemäß verwendeten mehrarmigen, Silyl-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel (I) nicht aus der Literatur bekannt sind, kann ihre Herstellung durch Funktionalisierung geeigneter mehrarmiger Polyalkoxylat-Vorstufen in Analogie zu bekannten Funktionalisierungsverfahren des Standes der Technik erfolgen.

[0035] Das in der US 2003/0153712 A1 beschriebene zweiarmlige Polyurethan-Präpolymer mit terminalen Alkoxysilan- und Hydroxy-Gruppen wird hergestellt, indem ein Polyether-Diol zunächst mit stöchiometrisch unterschüssigem Diisocyanat umgesetzt wird, und die erhaltene Isocyanat-Hydroxy-Verbindung anschließend weiter mit einem Aminosilan zur Einführung der Silyl-Gruppen behandelt wird. Die dort angewandten Syntheseprinzipien können auf die Herstellung mehrarmiger Polyalkoxylate gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung grundsätzlich übertragen werden.

[0036] In der US 6423661 B1 werden silyl-terminierte Präpolymere beschrieben, zu deren Herstellung die OH-Gruppen eines Polyether-Polyols, welches bis zu acht Arme aufweisen kann, mit einem Isocyanat-Silan umgesetzt werden. Die Lehre dieses Dokuments umfasst Präpolymere, welche unter die allgemeine Formel (I) der vorliegenden Erfindung fallen.

[0037] Die US 2004/0096507 A1 beschäftigt sich mit sechsarmligen Polyethylenglykol-Derivaten und offenbart ein vollständig silyl-terminiertes Derivat, welches ausgehend von Sorbitol als Zentraleinheit hergestellt werden kann, und welches unter die allgemeine Formel (I) der vorliegenden Erfindung fällt.

[0038] Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate sind auch ihrerseits mehrarmige Polyalkoxylate, die bereits die oben beschriebene mehrarmige Struktur aufweisen und die an den Enden der Polymerarme je eine Hydroxygruppe aufweisen, die teilweise oder vollständig in die Gruppe(n) $-\text{B}-\text{Si}(\text{OR}^1)_r(\text{R}^2)_{3-r}$ umgewandelt werden kann bzw. können. Die Polyalkoxylat-Vorstufen der erfindungsgemäß eingesetzten Silyl-Polyalkoxylate lassen sich durch die allgemeine Formel (II)



darstellen, wobei Z, A, m und n die gleiche Bedeutung haben wie vorher für die Verbindungen der Formel (I) beschrieben.

[0039] Beispielsweise sind geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen aus der Literatur unter der Bezeichnung sternförmige oder mehrarmige Polyether-Polyole bekannt. Diese Polyalkoxylat-Vorstufen werden durch Polymerisation der geeigneten Monomeren, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, unter Verwendung von multifunktionalen kleinen

Molekülen wie zum Beispiel Glycerin oder Sorbitol als Initiator hergestellt. Als Beispiele für mehrarmige Polyether-Polyole sind Ethoxylate bzw. Propoxylate von Glycerin, Sucrose und Sorbitol zu nennen, wie sie in dem Patent US 6423661 beschrieben sind. Aufgrund der statistischen Natur der Polymerisationsreaktion verstehen sich die oben genannten Angaben zu den Polymerarmen der erfindungsgemäß verwendeten Silyl-Polyalkoxylate, insbesondere bezüglich der

Armlänge und Armanzahl (m+n) jeweils als ein statistisches Mittel.

[0040] Geeignete Polyalkoxylat-Vorstufen sind zum Teil auch kommerziell erhältlich. Ein Beispiel hierfür ist Voranol 4053, ein Polyether-Polyol (Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid)) der Firma DOW Chemicals. Es handelt sich um eine Mischung aus zwei verschiedenen Polyether Polyolen, bestehend aus einem 3-armigen Polyether-Polyol mit Glycerin als Zentraleinheit sowie einem 8-armigen Polyether-Polyol mit Rohrzucker als Zentraleinheit. Die Arme stellen statistische Copolymere aus ca. 75% EO und ca. 25% PO dar, die OH-Funktionalität (Hydroxy-Endgruppen) beträgt durchschnittlich 6,9 bei einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 12000. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von etwa 78% 8-armigem Polyether-Polyol und etwa 22% 3-armigem Polyether-Polyol. Ein weiteres Beispiel ist Wanol R420 der Firma WANHUA, China, welches eine Mischung aus einem linearen Poly(propylenlethylen)-diethylenglycol und einem 8-armigen Polyether-Polyol (Poly(propylenoxy/ethylenoxy)sucrose) in einem Verhältnis von ca. 15-25 : 85-75 darstellt. Ebenfalls kommerziell erhältlich ist das Polyether-Polyol Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals, bei welchem es sich um ein 3-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von ca. 75/25 und einem Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von ca. 5000 handelt.

[0041] Als Ausgangsstoffe zur Umwandlung der Hydroxy-Endgruppen der mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufe in die Gruppen $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ kommen grundsätzlich alle funktionellen Silane in Frage, die eine funktionelle Gruppe aufweisen, welche gegenüber den Hydroxy-Endgruppen der Polyalkoxylat-Vorstufe reaktiv ist. Beispiele sind Tetraalkoxy-Silane wie Tetramethylsilikat und Tetraethylsilikat, (Meth)acrylat-Silane wie (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan, (Methacryloxymethyl)triethoxysilan, (Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan und (3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan, Isocyanato-Silane wie (3-Isocyanatopropyl)trimethoxysilan, (3-Isocyanato-propyl)triethoxysilan, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilan und (Isocyanatomethyl)trimethoxysilan, Aldehyd-Silane wie Triethoxysilylundecanal und Triethoxysilylbutyraldehyde, Epoxy-Silane wie (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, Anhydrid-Silane wie 3-(Triethoxysilyl)propylbernstein-säureanhydrid, Halogen-Silane wie Chloromethyltrimethoxysilan und 3-Chloropropyl-methyldimethoxysilan, Hydroxy-Silane wie Hydroxymethyltriethoxysilan, sowie Tetraethylsilikat (TEOS), die kommerziell beispielsweise bei der Wacker Chemie GmbH (Burghausen), der Gelest, Inc. (Morrisville, USA) oder ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) erhältlich sind oder nach bekannten Verfahren hergestellt werden können. Besonders bevorzugt werden Tetraalkoxy-Silane, Isocyanato-Silane oder Anhydrid-Silane, insbesondere aber Tetraalkoxy-Silane, mit mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufen der allgemeinen Formel (II) umgesetzt. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxyenden mit den funktionellen Silanen erhält man erfindungsgemäß verwendete mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate, welche an den Enden der Arme ausschließlich Reste $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ tragen, d.h. wobei $n=0$ ist. Die Gruppe B besteht in einem solchen Fall beispielsweise ausschließlich in einer Bindung, oder sie umfasst, wenn als funktionelles Silan ein Isocyanatosilan eingesetzt wurde, zusammen mit dem endständigen Sauerstoffatom der Gruppe A beispielsweise eine Urethangruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Isocyanatosilan zwischen der Isocyanatogruppe und der Silylgruppe steht. Bei einer vollständigen Umsetzung aller Hydroxy-Enden mit Anhydrid-Silanen, beispielsweise 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid, erhält man mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate, welche ebenfalls ausschließlich Reste $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ tragen. Die Gruppe B umfaßt in einem solchen Fall zusammen mit dem endständigen Sauerstoffatom der Gruppe A eine Estergruppe sowie die Atomgruppe, die im Ausgangs-Anhydrid-Silan zwischen der Anhydridgruppe und der Silylgruppe steht.

[0042] Werden erfindungsgemäß verwendete mehrarmige Silyl-Polyalkoxylate der allgemeinen Formel (I) hergestellt, die an den Enden ihrer Arme sowohl Hydroxy- als auch $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen tragen, so wird vorzugsweise so vorgegangen, dass eine Polyalkoxylat-Vorstufe der allgemeinen Formel (II) mit einer bezogen auf die Gesamtheit der endständigen Hydroxygruppen unterstöchiometrischen Menge eines funktionellen Silans umgesetzt wird, d.h. es werden wie oben beschrieben zunächst $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen eingeführt, jedoch nicht alle endständigen Hydroxygruppen in der mehrarmigen Polyalkoxylat-Vorstufe umgesetzt. Auf diese Weise erhält man mehrarmige Polyalkoxylate, die sowohl Hydroxy- als auch $-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ -Gruppen tragen. So erhält man beispielsweise bei einer teilweisen Umsetzung der Hydroxy-Enden eines mehrarmigen Polyether-Polyols mit Isocyanato-Silanen mehrarmige Polyalkoxylate, welche sowohl endständige Silylgruppen als auch OH-Gruppen ($R^1=OH$) tragen. In einem weiteren Schritt können die restlichen oder ein Teil der restlichen Hydroxygruppen - wie beschrieben - zu Resten $-B-Si(OR^1)_r(R^2)_{3-r}$ modifiziert werden.

[0043] Die in dem erfindungsgemäßen wässrigen Mittel neben dem mindestens einen Silyl-Polyalkoxylat enthaltenen weiteren Komponenten sind nach ihrer Art und der eingesetzten Menge so auszuwählen, dass es zu keinen unerwünschten Wechselwirkungen mit dem Silyl-Polyalkoxylat kommt.

[0044] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate - soweit nicht anders angegeben - stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 5 bis 26 Kohlenstoffatomen. Erstere sind insbesondere wegen ihrer pflanzlicher Basis als auf nachwachsenden Rohstoffen basierend aus ökologischen Gründen bevorzugt, ohne jedoch die erfindungsgemäße Lehre

auf sie zu beschränken. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der Roelenschen Oxo-synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar. Geeignete Alkohole sind ferner Lial®-Typen sowie die weniger verzweigten Neodol®-Typen (Shell-Corp.). Wird von Fettsäurealkyl- bzw. Talgalkylresten gesprochen, versteht man darunter die durch Hydrierung von der jeweiligen Säure ableitenden Alkylreste.

[0045] Wann immer im folgenden Erdalkalimetall als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben - zum Ladungsausgleich ausreichenden - Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

[0046] 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, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt. Sogenannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, Seventh Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101, 17th Street NW, Suite 300, Washington, DC 20036, U. S. A., herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise "Polymeric Ethers", und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise "Surfactants - Cleansing Agents", zu, die es wiederum näher erläutert. Auf diese wird nachfolgend gegebenenfalls ebenfalls Bezug genommen.

[0047] Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

[0048] Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf das gesamte Mittel.

Tenside

[0049] Das erfindungsgemäße Mittel enthält Tenside in einer Gesamtmenge von üblicherweise 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, insbesondere 5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% und äußerst bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%. Besonders bevorzugte Anteile liegen beispielsweise bei 18, 25, 32 und/oder 36 Gew.-%.

[0050] Neben Alkylethersulfaten und gegebenenfalls Alkyl- und/oder Arylsulfonaten, Alkylsulfaten und/oder Amphotensiden kann das erfindungsgemäße Mittel, insbesondere zur Verbesserung von Reinigungswirkung, Ablaufverhalten und/oder Trocknungsverhalten, zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside, nichtionische Tenside und/oder kationische Tenside enthalten.

[0051] Die Alkylethersulfate, Alkyl- und/oder Arylsulfonate und/oder Alkylsulfate sowie die weiteren anionischen Tenside werden üblicherweise als Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalz und/oder aber auch in Form ihrer mit dem entsprechenden Alkalimetallhydroxid, Erdalkalimetallhydroxid und/oder Mono-, Di- bzw. Trialkanolamin *in situ* zu neutralisierenden korrespondierenden Säure eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei als Alkalimetalle Kalium und insbesondere Natrium, als Erdalkalimetalle Calcium und insbesondere Magnesium, sowie als Alkanolamine Mono-, Di- oder Triethanolamin. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze.

Alkylethersulfate

[0052] Alkylethersulfate (Fettalkoholethersulfate, *INCI* Alkyl Ether Sulfates) sind Produkte von Sulfatierungsreaktionen 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, d.h. mit aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise geradkettigen, acyclischen, gesättigten, Alkoholen mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18, insbesondere 10 bis 16 und besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen. In der Regel entsteht aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen, ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlicher Ethoxylierungsgrade ($n = 1$ bis 30, vorzugsweise 0,3 bis 20, insbesondere 0,3 bis 10, besonders bevorzugt 0,3 bis 5). Eine weitere Ausführungsform der Alkoxylierung besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide, bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind niederethoxylierte Fettalkohole mit 0,3 bis 4 Ethylenoxideinheiten (EO), insbesondere 0,3 bis 2 EO, beispielsweise 0,5 EO, 1,0 EO, 1,3 EO und/oder 2,0 EO wie Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+0,5EO-sulfat, Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+1,3EO-sulfat, Na-C₁₂₋₁₄-Fettalkohol+2,0EO-sulfat und/oder Mg-C₁₁₋₁₄-Fettalkohol+1,0EO-sulfat.

[0053] Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein oder mehrere Alkylethersulfate in einer Menge von üblicherweise 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 40 Gew.%, insbesondere mehr als 6 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 8 bis 20

Gew.%, äußerst bevorzugt 10 bis 16 Gew. %.

Alkyl- und/oder Arylsulfonate

- 5 **[0054]** Die Alkylsulfonate (*INC*/ Sulfonic Acids) weisen üblicherweise einen aliphatischen geradkettigen oder ein oder mehrfach verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten, vorzugsweise verzweigten, acyclischen, gesättigten, Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 9 bis 20, insbesondere 11 bis 18 und besonders bevorzugt 13 bis 17 Kohlenstoffatomen auf.
- 10 **[0055]** Geeignete Alkylsulfonate sind dementsprechend die gesättigten Alkansulfonate, die ungesättigten Olefinsulfonate und die - sich formal von den auch den Alkylethersulfaten zugrundeliegenden alkoxylierten Alkoholen ableitenden - Ethersulfonate, bei denen man endständige Ethersulfonate (*n*-Ethersulfonate) mit an die Polyether-Kette gebundener Sulfonat-Funktion und innenständige Ethersulfonate (*i*-Ethersulfonate) mit dem Alkylrest verknüpfter Sulfonat-Funktion.
- 15 **[0056]** Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Alkansulfonate, insbesondere Alkansulfonate mit einem verzweigten, vorzugsweise sekundären, Alkylrest, beispielsweise das sekundäre Alkansulfonat sek. Na-C₁₃₋₁₇-Alkansulfonat (*INC*/ Sodium C14-17 Alkyl Sec Sulfonate).
- [0057]** Bevorzugt eingesetzte Arylsulfonate sind Alkylbenzolsulfonate, wobei die Alkylreste verzweigte und unverzweigte Ketten mit C1-C20, bevorzugt C2-C18, besonders bevorzugt C6-C16 und am meisten bevorzugt C8-C12 darstellen. Besonders bevorzugte Beispiele sind hierbei LAS und/oder Cumolsulfonat.
- 20 **[0058]** Das erfindungsgemäße Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Alkyl- und/oder Arylsulfonate in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 1 bis weniger als 14 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

Alkylsulfate

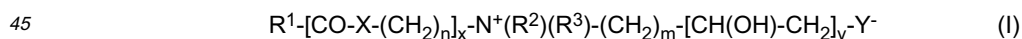
- 25 **[0059]** In der vorliegenden Erfindung können auch Alkylsulfate wie z.B. Fettalkoholsulfate eingesetzt werden. Geeignete Alkylsulfate sind Sulfate gesättigter und ungesättigter Fettalkohole mit C₆-C₂₂, bevorzugt C₁₀-C₁₈ und besonders bevorzugt von C₁₁-C₁₆. Besonders geeignete Alkylsulfate sind solche mit nativem C-Schritt C12-14-16 und/oder petrochemischem C-Schritt C12-13, C14-C15, die in dem Mittel vorzugsweise in Mengen von 0 bis 15 %, bevorzugt 0-10 %, besonders bevorzugt 0-8 % enthalten sein können.

Amphotenside

- 30 **[0060]** Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.
- 35 **[0061]** Das erfindungsgemäße Mittel enthält in einer bevorzugten Ausführungsform ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von üblicherweise 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 10 Gew.-%, äußerst bevorzugt 4 bis 8 Gew.-%.

Betaine

- 40 **[0062]** Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (*INC*/ Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel I,

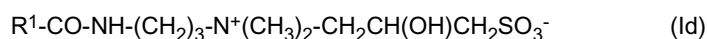
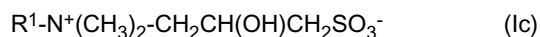
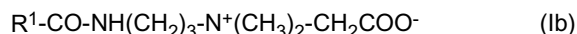
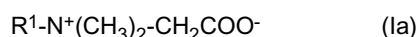


in der

- 50 **R¹** ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest,
- X** NH, NR⁴ mit dem C₁₋₄-Alkylrest R⁴, O oder S,
- n** eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,
- x** 0 oder 1, vorzugsweise 1,
- R², R³** unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,
- 55 **m** eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,
- y** 0 oder 1 und
- Y** COO, SO₃, OPO(OR⁵)O oder P(O)(OR⁵)O, wobei R⁵ ein Wasserstoffatom H oder ein C₁₋₄-Alkylrest ist.

[0063] Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel I mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = \text{COO}^-$), heißen auch Carbobetaine.

[0064] Bevorzugte Amphotenside sind die Alkylbetaine der Formel (Ia), die Alkylamidobetaine der Formel (Ib), die Sulfobetaine der Formel (Ic) und die Amidosulfobetaine der Formel (Id),



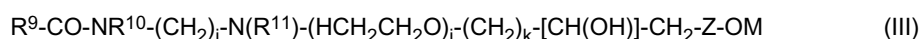
in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat.

[0065] Besonders bevorzugte Amphotenside sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (Ia) und (Ib), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (Ib).

[0066] Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamidoethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PGBetaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypentyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocamidopropylbetain).

Alkylamidoalkylamine

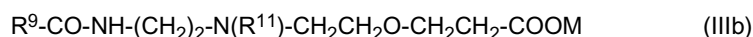
[0067] Die Alkylamidoalkylamine (*INCI* Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (III),

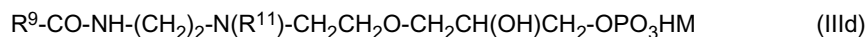
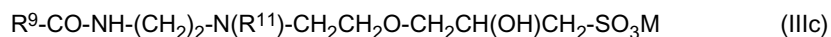


in der

- R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,
 i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,
 R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),
 j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,
 k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,
 l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,
 Z CO , SO_2 , $\text{OPO(OR}^{12}\text{)}$ oder $\text{P(O)(OR}^{12}\text{)}$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und
 M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

[0068] Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IIIa bis IIId,



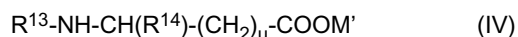


in denen R^{11} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (III) haben.

[0069] Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate, Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Alkylsubstituierte Aminosäuren

[0070] Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (*INCI* Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (IV),



in der

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

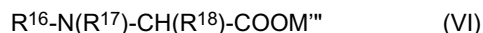
alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (V),



in der

R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,
 v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und
 M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist,

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



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,
 5 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.

[0071] Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (IVa),



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

[0072] Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren

[0073] Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α-Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest R¹⁹CO einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure R¹⁹COOH tragen, wobei R¹⁹ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INCI* unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

Amphotensidkombinationen

[0074] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination aus zwei oder mehr verschiedenen Amphotensiden, insbesondere eine binäre Amphotensidkombination eingesetzt.

[0075] Die Amphotensidkombination enthält vorzugsweise mindestens ein Betain, insbesondere mindestens ein Alkylamidobetain, besonders bevorzugt Cocoamidopropylbetain.

[0076] Weiterhin enthält die Amphotensidkombination vorzugsweise mindestens ein amphoterer Tensid aus Gruppe, umfassend Natruimcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (*INCI* Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-2-Hydroxyethyl-N-carboxymethyl-fettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethylether-propionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (*INCI* Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-coccos-ammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50), insbesondere zusammen mit Cocoamidopropylbetain.

[0077] In einer weiteren besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Amphotenside in einer Menge von 1 bis 15 und insbesondere von 5 bis 10 Gew.-%.

Weitere Aniontenside

[0078] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere weitere anionische Tenside enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5Gew.%, beispielsweise 1 Gew.-%.

[0079] Geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere aliphatische Sulfate wie Monoglyceridsulfate sowie Estersulfonate (Sulfofettsäureester), Lingninsulfonate, Fettsäurecyanamide, anionische Sulfobernsteinsäuretenside, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate.

[0080] 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 -O₃S(C₆H₃R)

$O(C_6H_3R')SO_3^-$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C_{16} -Alkylrest(en); INCI Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und fluoridierte anionische Tenside, insbesondere perfluorierte Alkylsulfonate wie Ammonium- $C_{9/10}$ -Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120) und Perfluorooctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluorac® FC 95).

Anionische Sulfobernsteinsäuretenside

[0081] Besonders bevorzugte weitere anionische Tenside sind die anionischen Sulfobernsteinsäuretenside Sulfosuccinate, Sulfosuccinamate und Sulfosuccinamide, insbesondere Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, äußerst bevorzugt Sulfosuccinate. Bei den Sulfosuccinaten handelt es sich um die Salze der Mono- und Diester der Sulfobernsteinsäure $HOOCCH(SO_3H)CH_2COOH$, während man unter den Sulfosuccinamaten die Salze der Monoamide der Sulfobernsteinsäure und unter den Sulfosuccinamiden die Salze der Diamide der Sulfobernsteinsäure versteht. Eine ausführliche Beschreibung dieser bekannten Anionentenside liefern A. Domsch und B. Irrgang in *Anionic surfactants: organic chemistry* (edited by H. W. Stache; Surfactant science series; volume 56; ISBN 0-8247-9394-3; Marcel Dekker, Inc., New York 1996, S. 501-549).

[0082] Bei den Salzen handelt es sich bevorzugt um Alkalimetallsalze, Ammoniumsalze sowie Mono-, Di- bzw. Trialkanolammoniumsalze., beispielsweise Mono-, Di- bzw. Triethanolammoniumsalze, insbesondere um Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- oder Ammoniumsalze, äußerst bevorzugt Natriumsalze.

[0083] In den Sulfosuccinaten ist eine bzw. sind beide Carboxylgruppen der Sulfobernsteinsäure vorzugsweise mit einem bzw. zwei gleichen oder verschiedenen unverzweigten oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, acyclischen oder cyclischen, optional alkoxylierten Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen verestert. Besonders bevorzugt sind die Ester unverzweigter und/oder gesättigter und/oder acyclischer und/oder alkoxylierter Alkohole, insbesondere unverzweigter, gesättigter Fettalkohole und/oder unverzweigter, gesättigter, mit Ethylen- und/oder Propylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid, alkoxylierter Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, insbesondere 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 6, äußerst bevorzugt 1 bis 4. Die Monoester werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung gegenüber den Diestern bevorzugt. Ein besonders bevorzugtes Sulfosuccinat ist Sulfobernsteinsäurelauryl-polyglykolester-di-Natrium-Salz (Lauryl-EO-sulfosuccinat, Di-Na-Salz; INCI Disodium Laureth Sulfosuccinate), das beispielsweise als *Tego® Sulfosuccinat F 30 (Goldschmidt)* mit einem Sulfosuccinatgehalt von 30 Gew.-% kommerziell erhältlich ist.

[0084] In den Sulfosuccinamaten bzw. Sulfosuccinamiden bildet eine bzw. 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, acyclische oder cyclische, optional alkoxylierte Alkylreste mit 4 bis 22, vorzugsweise 6 bis 20, insbesondere 8 bis 18, besonders bevorzugt 10 bis 16, äußerst bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen trägt, ein Carbonsäureamid. Besonders bevorzugt sind unverzweigte und/oder gesättigte und/oder acyclische Alkylreste, insbesondere unverzweigte, gesättigte Fettalkylreste.

[0085] Weiterhin geeignet sind beispielsweise die folgenden gemäß INCI bezeichneten Sulfosuccinate und Sulfosuccinamate, die im *International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook* näher beschrieben sind: Ammonium Dinonyl Sulfosuccinate, Ammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Diammonium Lauramido-MEA Sulfosuccinate, Diammonium Lauryl Sulfosuccinate, Diammonium Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Diamyl Sodium Sulfosuccinate, Dicapryl Sodium Sulfosuccinate, Dicyclohexyl Sodium Sulfosuccinate, Diheptyl Sodium Sulfosuccinate, Dihexyl Sodium Sulfosuccinate, Diisobutyl Sodium Sulfosuccinate, Dioctyl Sodium Sulfosuccinate, Disodium Cetearyl Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Coco-Glucoside Sulfosuccinate, Disodium Cocoyl Butyl Gluceth-10 Sulfosuccinate, Disodium C12-15 Pareth Sulfosuccinate, Disodium Deceth-5 Sulfosuccinate, Disodium Deceth-6 Sulfosuccinate, Disodium Dihydroxyethyl Sulfosuccinylundecylenate, Disodium Dimethicone Copolyol Sulfosuccinate, Disodium Hydrogenated Cottonseed Glyceride Sulfosuccinate, Disodium Isodecyl Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Isostearyl Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Lauramido PEG-5 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-6 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-9 Sulfosuccinate, Disodium Laureth-12 Sulfosuccinate, Disodium Lauryl Sulfosuccinate, Disodium Myristamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Nonoxynol-10 Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium Oleamido PEG2 Sulfosuccinate, Disodium Oleth-3 Sulfosuccinate, Disodium Oleyl Sulfosuccinate, Disodium Palmitamido PEG2 Sulfosuccinate, Disodium Palmitoleamido PEG2 Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate, Disodium PEG-8 Palm Glycerides Sulfosuccinate, Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Sitostereth-14 Sulfosuccinate, Disodium Stearamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium Stearyl Sulfosuccinate, Disodium

Tallamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallowamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Tallow Sulfosuccinamate, Disodium Tridecylsulfosuccinate, Disodium Undecylenamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Undecylenamido PEG-2 Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Wheat Germamido PEG-2 Sulfosuccinate, Di-TEA-Oleamido PEG-2 Sulfosuccinate, Ditridecyl Sodium Sulfosuccinate, Sodium Bisglycol Ricinosulfosuccinate, Sodium/MEA Laureth-2 Sulfosuccinate und Tetrasodium Dicarboxyethyl Stearyl Sulfosuccinamate. Noch ein weiteres geeignetes Sulfosuccinamat ist Dinatrium-C₁₆₋₁₈-alkoxypropylensulfosuccinamat.

[0086] Bevorzugte anionische Sulfobernsteinsäuretenide sind Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO-84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapor® SB-3), Natruimsulfobernsteinsäuredüsooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/18}-ester - (Texin® 128-P), insbesondere der mit der erfindungsgemäßen ternären Tensidkombination hinsichtlich des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens synergistisch zusammenwirkende Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester.

[0087] In einer besonderen Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als anionische Sulfobernsteinsäuretenide 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.-%.

Nichtionische Tenside

[0088] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere nichtionische Tenside enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

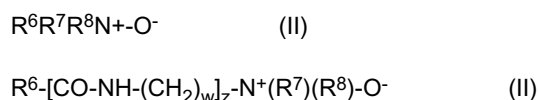
[0089] Nichtionische Tenside im Rahmen der Erfindung sind Alkoxyate wie Polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, endgruppenverschlossene Polyglykolether, Mischether und Hydroxymischether und Fettsäurepolyglykolester. Ebenfalls geeignet sind Blockpolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie Fettsäurealkanolamide und Fettsäurepolyglykolether. Wichtige Klassen erfindungsgemäßer nichtionischer Tenside sind weiterhin die Aminoxide und die Zuckertenside, insbesondere die Alkylpolyglucoside.

Fettalkoholpolyglykolether

[0090] Unter Fettalkoholpolyglykolethern sind erfindungsgemäß mit Ethylen- (EO) und/oder Propylenoxid (PO) alkoxylierte, unverzweigte oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁₀₋₂₂-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad bis zu 30 zu verstehen, vorzugsweise ethoxylierte C₁₀₋₁₈-Fettalkohole mit einem Ethoxylierungsgrad von weniger als 30, bevorzugt mit einem Ethoxylierungsgrad von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 12, besonders bevorzugt von 1 bis 8, äußerst bevorzugt von 2 bis 5, beispielsweise C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 2, 3 oder 4 EO oder eine Mischung von der C₁₂₋₁₄-Fettalkoholethoxylate mit 3 und 4 EO im Gewichtsverhältnis von 1 zu 1 oder Isotridecylalkoholethoxylat mit 5, 8 oder 12 EO.

Aminoxide

[0091] Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aminoxiden gehören Alkylaminoxide, insbesondere Alkyldimethylaminoxide, Alkylamidoaminoxide und Alkoxyalkylaminoxide. Bevorzugte Aminoxide genügen Formel II,



in der

R⁶ ein gesättigter oder ungesättigter C₆₋₂₂-Alkylrest, vorzugsweise C₈₋₁₈-Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C₁₀₋₁₆-Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C₁₂₋₁₄-Alkylrest, der in den Alkylamidoaminoxiden über eine Carbonylamidoalkylengruppe -CO-NH-(CH₂)_z- und in den Alkoxyalkylaminoxiden über eine Oxaalkylengruppe -O-(CH₂)_z- an das Stickstoffatom N gebunden ist, wobei z jeweils für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

R⁷, R⁸ unabhängig voneinander ein C₁₋₄-Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere ein Methylrest, ist.

[0092] Beispiele geeigneter Aminoxyde sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropylamine Oxide, Babassuamidopropylamine Oxide, Behenamine Oxide, Cocamidopropyl Amine Oxide, Cocamidopropylamine Oxide, Cocamine Oxide, Coco-Morpholine Oxide, Decylamine Oxide, Decyltetradecylamine Oxide, Diaminopyrimidine Oxide, Dihydroxyethyl C8-10 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C9-11 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Dihydroxyethyl Cocamine Oxide, Dihydroxyethyl Lauramine Oxide, Dihydroxyethyl Stearamine Oxide, Dihydroxyethyl Tallowamine Oxide, Hydrogenated Palm Kernel Amine Oxide, Hydrogenated Tallowamine Oxide, Hydroxyethyl Hydroxypropyl C12-15 Alkoxypropylamine Oxide, Isostearamidopropylamine Oxide, Isostearamidopropyl Morpholine Oxide, Lauramidopropylamine Oxide, Lauramine Oxide, Methyl Morpholine Oxide, Milkamidopropyl Amine Oxide, Minkamidopropylamine Oxide, Myristamidopropylamine Oxide, Myristamine Oxide, Myristyl/Cetyl Amine Oxide, Oleamidopropylamine Oxide, Oleamine Oxide, Olivamidopropylamine Oxide, Palmitamidopropylamine Oxide, Palmitamine Oxide, PEG-3 Lauramine Oxide, Potassium Dihydroxyethyl Cocamine Oxide Phosphate, Potassium Trisphosphonomethylamine Oxide, Sesamidopropylamine Oxide, Soyamidopropylamine Oxide, Stearamidopropylamine Oxide, Stearamine Oxide, Tallowamidopropylamine Oxide, Tallowamine Oxide, Undecylenamidopropylamine Oxide und Wheat Germamidopropylamine Oxide. Ein bevorzugtes Aminoxyd ist beispielsweise Cocamidopropylamine Oxide (Cocoamidopropylaminoxid).

Zuckertenside

[0093] Zuckertenside sind bekannte oberflächenaktive Verbindungen, zu denen beispielsweise die Zuckertensidklassen der Alkylglucoseester, Aldobionamide, Gluconamide (Zuckersäureamide), Glycerinamide, Glyceringlykolipide, Polyhydroxyfettsäureamidzuckertenside (Zuckeramide) und Alkylpolyglykoside zählen, wie sie etwa in der WO 97/00609 und den darin zitierten Druckschriften beschrieben sind (Seite 4 bis 12), auf die in dieser Hinsicht Bezug genommen und deren Inhalt hiermit in diese Anmeldung aufgenommen wird. Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugte Zuckertenside sind die Alkylpolyglykoside und die Zuckeramide sowie deren Derivate, insbesondere ihre Ether und Ester. Bei den Ethern handelt es sich um die Produkte der Reaktion einer oder mehrerer, vorzugsweise einer, Zuckerhydroxygruppe mit einer eine oder mehrere Hydroxygruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise 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.

Zuckeramide

[0094] 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-, Butyl-, Isobutyl-, *tert*-Butyl- oder n-Pentylrest, oder Wasserstoff und Z für einen Zuckerrrest, d.h. einen Monosaccharidrest, stehen. Besonders bevorzugte Zuckeramide sind die Amide der Glucose, die Glucamide, beispielsweise Lauroyl-methyl-glucamid.

Alkylpolyglykoside

[0095] Die Alkylpolyglykoside (APG) sind im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre besonders bevorzugte Zuckertenside und genügen vorzugsweise der allgemeinen Formel R'¹O(AO)_a[G]_x, in der R'¹ 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 Zuckerrrest 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)_a 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'¹ der APG um lineare ungesättigte Reste mit der angegebenen Zahl an Kohlenstoffatomen.

[0096] 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.

[0097] 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.

[0098] Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R' aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

[0099] 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.

Kationische Tenside

[0100] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside (Kationentenside; *INCI* Quaternary Ammonium Compounds) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.%, beispielsweise 1 Gew.-%.

[0101] Bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise K. H. Wallhäußer in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene" (5. Aufl. - Stuttgart; New York: Thieme, 1995) als antimikrobielle Wirkstoffe beschreibt. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann das Mittel mit einer antimikrobiellen Wirkung ausgestaltet werden bzw. dessen gegebenenfalls aufgrund anderer Inhaltsstoffe bereits vorhandene antimikrobielle Wirkung verbessert werden.

[0102] Besonders bevorzugte kationische Tenside sind zusätzlich zu den als Trocknungs- und Glanzadditiven verwendeten quartären Ammoniumverbindungen der Formel I die quaternären, z.T. antimikrobiell wirkenden Ammoniumverbindungen (QAV; *INCI* Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -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.

[0103] 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 Methylgruppe 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.

[0104] Geeignete QAV sind beispielsweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} -alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethylammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyl-dimethylammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyl-dimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethylammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{18} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkylbenzyl-dimethylammoniumchlorid. Eine besonders bevorzugte QAV Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (*INCI* PEG-5 Cocomonium Methosulfate: Rewoquat® CPEM).

[0105] Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der antimikrobiellen kationischen Tenside mit den erfindungsgemäß enthaltenen anionischen Tensiden werden möglichst anionensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf antimikrobiell wirkende kationische Tenside verzichtet. Als antimikrobiell wirksame Substanzen können Parabene, Benzoesäure und/oder Ben-

zoat, Milchsäure und/oder Lactate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Benzoesäure und/oder Milchsäure.

Lösungsmittel

- 5 **[0106]** Der Wassergehalt des erfindungsgemäß wäßrigen Mittels beträgt üblicherweise 20 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 80 Gew.-%.
- [0107]** Das erfindungsgemäße Mittel kann vorteilhafterweise zusätzlich ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 12 Gew.-%, äußerst bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%.
- 10 **[0108]** Das Lösungsmittel wird im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre nach Bedarf insbesondere als Hydrotropikum, Viskositätsregulator und/oder Kältestabilisator eingesetzt. Es wirkt lösungsvermittelnd insbesondere für Tenside und Elektrolyt sowie Parfüm und Farbstoff und trägt so zu deren Einarbeitung bei, verhindert die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen und hat Anteil an der Bildung klarer Produkte. Die Viskosität des Erfindungsgemäßen Mittels verringert sich mit zunehmender Lösungsmittelmenge. Zuviel Lösungsmittel kann jedoch einen zu starken Viskositätsabfall bewirken. Schließlich sinkt mit zunehmender Lösungsmittelmenge der Kälteertrübungs- und Klarpunkt des erfindungsgemäßen Mittels.
- 15 **[0109]** Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise gesättigte oder ungesättigte, vorzugsweise gesättigte, verzweigte oder unverzweigte C₁₋₂₀-Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C₂₋₁₅-Kohlenwasserstoffe, mit mindestens einer Hydroxygruppe und gegebenenfalls einer oder mehreren Etherfunktionen C-O-C, d.h. die Kohlenstoffatomkette unterbrechenden Sauerstoffatomen.
- 20 **[0110]** Bevorzugte Lösungsmittel sind die -gegebenenfalls einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten - C₂₋₆-Alkylenglykole und Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen, vorzugsweise gleichen, Alkylenglykolgruppen pro Molekül wie auch die C₁₋₆-Alkohole, vorzugsweise Ethanol, n-Propanol oder *iso*-Propanol, insbesondere Ethanol.
- 25 **[0111]** Beispielhafte Lösungsmittel sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Alcohol (Ethanol), Buteth-3, Butoxydiglycol, Butoxyethanol, Butoxyisopropanol, Butoxypropanol, n-Butyl Alcohol, t-Butyl Alcohol, Butylene Glycol, Butyloctanol, Diethylene Glycol, Dimethoxydiglycol, Dimethyl Ether, Dipropylene Glycol, Ethoxydiglycol, Ethoxyethanol, Ethyl Hexanediol, Glycol, Hexanediol, 1,2,6-Hexanetriol, Hexyl Alcohol, Hexylene Glycol, Isobutoxypropanol, Isopentylidol, Isopropyl Alcohol (*iso*-Propanol), 3-Methoxybutanol, Methoxydiglycol, Methoxyethanol, Methoxyisopropanol, Methoxymethylbutanol, Methoxy PEG-10, Methylal, Methyl Alcohol, Methyl Hexyl Ether, Methylpropanediol, Neopentyl Glycol, PEG-4, PEG-6, PEG-7, PEG-8, PEG-9, PEG-6 Methyl Ether, Pentylene Glycol, PPG-7, PPG26, PPG-2-Buteth-3, PPG-2 Butyl Ether, PPG-3 Butyl Ether, PPG-2 Methyl Ether, PPG-3 Methyl Ether, PPG-2 Propyl Ether, Propanediol, Propyl Alcohol (n-Propanol), Propylene Glycol, Propylene Glycol Butyl Ether, Propylene Glycol Propyl Ether, Tetrahydrofurfuryl Alcohol, Trimethylhexanol.
- 30 **[0112]** Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind die einseitig mit einem C₁₋₆-Alkanol veretherten Poly-C₂₋₃-alkylenglykolether mit durchschnittlich 1 bis 9, vorzugsweise 2 bis 3, Ethylen- oder Propylenglykolgruppen, beispielsweise PPG-2 Methyl Ether (Dipropylenglykolmonomethylether).
- [0113]** Äußerst bevorzugte Lösungsmittel sind die C₂₋₃-Alkohole Ethanol, n-Propanol und/oder *iso*-Propanol, insbesondere Ethanol.
- 40 **[0114]** Als Lösungsvermittler insbesondere für Parfüm und Farbstoffe können außer den zuvor beschriebenen Lösungsmitteln beispielsweise auch Alkanolamine sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest eingesetzt werden.

Additive

- 45 **[0115]** Neben den erfindungsgemäß enthaltenen Silyl-Polyalkoxylaten der Formel (I) kann das erfindungsgemäße Mittel zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens ein oder mehrere weitere Additive aus der Gruppe der Tenside, der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.
- 50 **[0116]** Als Additive geeignete Tenside sind bestimmte der vorstehend bereits beschriebenen amphoteren Tenside, weiteren anionischen Tenside, nichtionischen Tenside und kationischen Tenside, die an dieser Stelle wiederholt werden. Der Gehalt an tensidischen Additiven ist vorzugsweise so zu wählen, dass der Gesamttensidgehalt sich in den oben ausgeführten Mengenbereichen liegt.
- 55 **[0117]** Zu den nachfolgend genannten Additiven sind teilweise ein oder mehrere Handelsnamen in Klammern angegeben, unter denen das jeweilige gewerblich erhältlich ist.
- [0118]** Als Additive geeignete amphotere Tenside sind insbesondere Natriumcarboxyethylkokosphosphoethylimidazolin (Phosphoteric® TC-6), C_{8/10}-Amidopropylbetain (*INCI* Capryl/Capramidopropyl Betaine; Tego® Betaine 810), N-

2-Hydroxyethyl-N-carboxymethylfettsäureamido-ethylamin-Na (Rewoteric® AMV) und N-Capryl/Caprin-amidoethyl-N-ethyletherpropionat-Na (Rewoteric® AMVSF) sowie das Betain 3-(3-Cocoamido-propyl)-dimethylammonium-2-hydroxypropansulfonat (*INCI* Sultaine; Rewoteric® AM CAS) und das Alkylamidoalkylamin N-[N'(N"-2-Hydroxyethyl-N"-carboxyethylaminoethyl)-essigsäureamido]-N,N-dimethyl-N-cocosammoniumbetain (Rewoteric® QAM 50).

[0119] Als Additive geeignete weitere anionische Tenside sind insbesondere anionische Gemini-Tenside mit einer Diphenyloxid-Grundstruktur, 2 Sulfonatgruppen und einem Alkylrest an einem oder beiden Benzolringen gemäß der Formel $-O_3S(C_6H_3R)O(C_6H_3R')SO_3^-$, in der R für einen Alkylrest mit beispielsweise 6, 10, 12 oder 16 Kohlenstoffatomen und R' für R oder H steht (Dowfax® Dry Hydrotrope Powder mit C₁₆-Alkylrest(en); *INCI* Sodium Hexyldiphenyl Ether Sulfonate, Disodium Decyl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Lauryl Phenyl Ether Disulfonate, Disodium Cetyl Phenyl Ether Disulfonate) und die fluorierten anionischen Tenside Ammonium-C_{9/10}-Perfluoroalkylsulfonat (Fluorad® FC 120), Perfluorooctansulfonsäure-Kalium-Salz (Fluarad® FC 95) sowie die Sulfobernsteinsäuretenside Imidosuccinat, Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-isobutylester (Monawet® MB 45), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-octylester (Monawet® MO 84 R2W, Rewopol® SB DO 75), Mono-Na-sulfobernsteinsäure-di-tridecylester (Monawet® MT 70), Fettalkoholpolyglykolsulfosuccinat-Na-NH₄-Salz (Sulfosuccinat S-2), Di-Na-sulfobernsteinsäure-mono-C_{12/14}-3EO-ester (Texapon® SB-3), Natriumsulfobernsteinsäurediisooctylester (Texin® DOS 75) und Di-Na-Sulfobernsteinsäure-mono-G_{12/18}-ester (Texin® 128 P).

[0120] Als Additive geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere C₁₀-Dimethylaminoxid (Ammonyx® DO), C_{10/14}-Fettalkohol+1,2PO+6,4EO (Dehydol® 980), C_{12/14}-Fettalkohol+6EO (Dehydol® LS6), C₈-Fettalkohol+1,2PO+9EO (Dehydol® O10), FAEO C₁₂₋₁₈ · 7 EO (Dehydol LT 7), FAEO C₁₂₋₁₆ · 5,5 EO (Dehydol LSS 5,5), FAEO C₉₋₁₃ · 5 EO, FAEO C₁₀₋₁₄ · 1,2 PO + 6,4 EO, C_{16/20}-Guerbetalkohol+8EO, n-butyl-verschlossen (Dehypon® G2084), Gemisch aus mehreren n-Butylverschlossenen Niotensiden und C_{8/10}-APG (Dehypon® Ke 2555), C_{8/10}-Fettalkohol+1PO+22EO-(2-hydroxydecyl)-ether (Dehypon® Ke 3447), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+4PO (Dehypon® LS 54 G), C_{12/14}-Fettalkohol+5EO+3PO, methylverschlossen (Dehypon® LS 531), C_{12/14}-Fettalkohol+10EO, n-Butyl-verschlossen (Dehypon® LS 104 L), C₁₁-Oxoalkohol+8EO (Genapol® UD 088), C₁₃-Oxoalkohol+8EO (Genapol® X 089), C_{13/15}-Fettalkohol-EO-Addukt, n-Butyl-verschlossen (Plurafac® LF 221) und alkoxylierter Fettalkohol (Tegotens® EG-11).

[0121] Als Additive geeignete weitere kationische Tenside sind insbesondere mit anionischen Tensiden verträgliche kationische Tenside wie quartäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (*INCI* PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoqual® CPEM).

[0122] Als Additive geeignete Polymere sind insbesondere Maleinsäure-Acrylsäure-Copolymer-Na-Salz (Sokalan® CP 5), modifiziertes Polyacrylsäure-Na-alz (Sokalar® CP 10), Polyvinylpyrrolidon PVP und PVP-N-Oxid (Sokalan® HP 26) modifiziertes Polycarboxylat-Na-alz (Sokalan® HP 25), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-77), Polyalkylenoxid, modifiziertes Heptamethyltrisiloxan (Silwet® L-7608), Polyethersiloxane (Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid-/Propylenoxidsegmenten (Polyetherblöcken), vorzugsweise wasserlösliche lineare Polyethersiloxane mit terminalen Polyetherblöcken wie Tegopren® 5840, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5863, Tegopren® 5878).

[0123] Als Additive geeignete Buildersubstanzen sind insbesondere Polyasparaginsäure-Na-Salz, Ethylendiamintriacetatkokosalkylacetamid (Rewopol® CHT 12), Methyglycindiessigsäure-Tri-Na-Salz (Trilon® ES 9964) und Acetophosphonsäure (Turpinal® SL).

[0124] Mischungen mit tensidischen oder polymeren Additiven zeigen im Falle von Monawet® MO-84 R2W, Tegopren® 5843 und Tegopren® 5863 Synergismen. Der Einsatz der Tegopren-Typen 5843 und 5863 ist jedoch bei der Anwendung auf harte Oberflächen aus Glas, insbesondere Glasgeschirr, weniger bevorzugt, da diese Silikontenside auf Glas aufziehen können.

[0125] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird auf die genannten Additive verzichtet.

Viskosität

[0126] Die für das erfindungsgemäße Mittel günstige Viskosität liegt bei 20 °C und einer Scherrate von 30 s⁻¹ - gemessen mit einem Viskosimeter vom Typ Brookfield LV DV II und Spindel 25 - im Bereich von 10 bis 5000 mPas, vorzugsweise 50 bis 2000 mPas, insbesondere 100 bis 1000 mPas, besonders bevorzugt 150 bis 700 mPas, äußerst bevorzugt 200 bis 500 mPas, beispielsweise 300 bis 400 mPas.

[0127] Die Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels kann hierzu - insbesondere bei einem geringen Tensidgehalt des Mittels - durch Verdickungsmittel erhöht und/oder - insbesondere bei einem hohen Tensidgehalt des Mittels - durch Lösungsmittel verringert werden.

Verdickungsmittel

[0128] Zur Verdickung kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzlich ein oder mehrere Elektrolytsalze und/oder ein oder mehrere polymere Verdickungsmittel enthalten.

Elektrolytsalze

[0129] Elektrolytsalze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Salze, die in dem erfindungsgemäßen wäßrigen Mittel in ihre ionischen Bestandteile zerfallen.

[0130] Bevorzugt sind die Salze, insbesondere Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, einer anorganischen Säure, vorzugsweise einer anorganischen Säure aus der Gruppe, umfassend die Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure und Schwefelsäure, insbesondere die Chloride und Sulfate.

[0131] Ein besonders bevorzugtes Elektrolytsalz ist Magnesiumsulfat, insbesondere das auch als Bittersalz bezeichnete und mineralisch als Epsomit vorkommende $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

[0132] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre kann ein Elektrolytsalz auch in Form seines korrespondierenden Säure/Base-Paares eingesetzt werden, beispielsweise Salzsäure und Natriumhydroxid anstatt Natriumchlorid.

[0133] Der Gehalt an Elektrolytsalz beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 6 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 4 Gew.%, insbesondere zwischen 0,3 und 2 Gew.% und äußerst bevorzugt zwischen 0,5 und 1 Gew.%, beispielsweise 0,7 Gew.%.

Polymere Verdickungsmittel

[0134] Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung 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.

[0135] Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat.

[0136] Ein bevorzugtes polymeres Verdickungsmittel ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Spezies 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, z.B. als cremefarbenes Pulver *Kelfrol*[®] T (Transparent) oder als weißes Granulat *Keltrol*[®] RD (Readily Dispersable).

[0137] 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 *Carbopo*[®] erhältlich, z.B. *Carbopo*[®] 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopo*[®] 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopo*[®] 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000).

[0138] 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 *Aculyn*[®] und *Acusol*[®] erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn*[®] 33 (vernetzt), *Acusol*[®] 810 und *Acusol*[®] 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäure-Copolymere, 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/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopo*[®] erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopo*[®] ETD 2623 und *Carbopo*[®] 1382 (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopo*[®] AQUA 30 (früher *Carbopo*[®] EX 473).

[0139] 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.%.

[0140] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Mittel jedoch frei von polymeren Verdickungsmitteln.

Dicarbonsäure(salze)

[0141] Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen *Sokalan® DSC* erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%.

[0142] Eine Veränderung des Dicarbonsäure(salz)-Gehaltes kann - insbesondere in Mengen oberhalb 2 Gew.-% - zu einer klaren Lösung der Inhaltsstoffe beitragen. Ebenfalls ist innerhalb gewisser Grenzen eine Beeinflussung der Viskosität der Mischung durch dieses Mittel möglich. Weiterhin beeinflusst diese Komponente die Löslichkeit der Mischung. Diese Komponente wird besonders bevorzugt bei hohen Tensidgehalten eingesetzt, insbesondere bei Tensidgehalten oberhalb 30 Gew.-%.

[0143] Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0144] Daneben können noch ein oder mehrere weitere - insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen - übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (*INCI* Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. *Cutina® AGS*, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die *Euperlane®*), SRP (soil repellent polymers), PEG-Terephthalate, Farbstoffe, Bleichmittel (z.B. Wasserstoffperoxid), Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als *Myacide® BT* oder als *Boots Bronopol BT* von der Firma *Boots* gewerblich erhältlich ist) sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive (z.B. 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. Polypropylen-glykol, Nutrilan™, Chitosan™, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein. Zur Leistungssteigerung können geringe Mengen Enzyme eingesetzt werden. Bevorzugt sind Proteasen (z.B. BLAP (Henkel), Savinase (NOVO), Durazym (NOVO), Maxapemm, etc.), Amylasen (z.B. Fermamyl (NOVO), etc.), Lipasen (z.B. Lipolase (NOVO), etc.), Peroxidasen, Gluconasen, Cellulasen, Mannasen, usw., in Mengen von vorzugsweise 0.001 bis 1.5 % und besonders bevorzugt weniger als 0.5 %.

pH-Wert

[0145] Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei - insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit - ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 6 bis 7, bevorzugt ist.

[0146] 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. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat-2 H₂O und Trikaliumcitrat-H₂O.

Herstellung

[0147] Das erfindungsgemäße Mittel läßt sich durch Zusammenführen der einzelnen Bestandteile in beliebiger Reihenfolge herstellen. Die Ansatzreihenfolge ist für die Herstellung des Mittels nicht entscheidend.

[0148] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Mittels in den vorher beschriebenen Ausführungsformen, bei dem die einzelnen Bestandteile des Mittels miteinander vermischt werden.

[0149] Vorzugsweise werden hierbei Wasser, Tenside, die erfindungsgemäßen Silyl-Polyalkoxylate der Formel (I) und gegebenenfalls weitere der zuvor genannten Inhaltsstoffe zusammengerührt. Insofern Parfüm und/oder Farbstoff eingesetzt werden, erfolgt anschließend deren Zugabe zur erhaltenen Lösung. Anschließend wird der pH-Wert wie zuvor beschrieben eingestellt.

Beispiele:

1. Herstellung eines sechszarmigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

[0150] Als Ausgangsmaterial wurde ein Polyether-Polyol verwendet, welches ein 6-armiges statistisches Poly(ethylenoxid-co-propylenoxid) mit einem EO/PO-Verhältnis von 80/20 und mit einem Molekulargewicht von 12000 g/mol darstellt, das durch anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid und Propylenoxid unter Verwendung von Sorbitol als Initiator hergestellt wurde. Vor der weiteren Umsetzung wurde das Polyether-Polyol im Vakuum unter Rühren für 1 h auf 80 °C erwärmt. Eine Lösung von Polyether-Polyol (3 g, 0,25 mmol), Triethylendiamin (9 mg, 0,081 mmol) und Dibutylzinndilaureat (9 mg, 0,014 mmol) in 25 ml wasserfreiem Toluol wurde vorgelegt, dazu wurde eine Lösung von (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan (0,6 ml, 2,30 mmol) in 10 ml wasserfreiem Toluol tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde weiter bei 50 °C über Nacht gerührt. Nach dem Entfernen des Toluols unter Vakuum wurde das Rohprodukt wiederholt mit wasserfreiem Ether gewaschen. Nach dem Vakuumtrocknen erhielt man das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des sternförmigen Präpolymers aufweist, als eine farblos viskose Flüssigkeit. IR (Film, cm^{-1}): 3349 (m, -CO-NH-), 2868 (s, -CH₂-, -CH₃), 1719 (s, -C=O), 1456 (m, -CH₂-, -CH₃), 1107 (s, -C-O-C-), 954 (m, -Si-O-). ¹H-NMR (Benzol-d₆, ppm): 1,13 (d, -CH₃ von Polymerarmen), 1,21 (t, -CH₃ von Silan-Endgruppen), 3,47 (s, -CH₂ von Polymerarmen), 3,74 (q, -CH₂ von Silan-Endgruppen). Das erhaltene Triethoxysilyl-terminierte Polyalkoxylat weist ein Molekulargewicht von 13500 auf.

2. Herstellung eines dreiarmigen Triethoxysilyl-terminierten Polyalkoxylats

[0151] Voranol CP 1421 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 2,04 g (0,41 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 317 mg (1,0 Äquivalente) (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei 100 °C für 2 Tage gerührt, bis die Schwingungsbande der NCO-Gruppe bei IR-Messung verschwunden war. Man erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist, als eine farblose viskose Flüssigkeit.

3. Herstellung eines Gemischs enthaltend ein dreiarmiges sowie ein achtarmiges Triethoxysilylterminiertes Polyalkoxylat

[0152] Voranol 4053 der Firma DOW Chemicals wurde im Vakuum unter Rühren für 1 h bei 80 °C getrocknet. Zu 209 g (16,9 mmol) des getrockneten Polyether-Polyols wurden 20,9 mg (0,01%) Dibutylzinndilaureat und 30,3 g (1,0 Äquivalente) (3-Isocyanatopropyl)triethoxysilan langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weiter unter Schutzgas bei Raumtemperatur für 2 Tage gerührt, bis die NCO-Band bei IR-Messung verschwunden war. Man erhielt das Produkt, welches jeweils eine Triethoxysilyl-Gruppe an den freien Enden der Polymerarme des Polyether-Polyols aufweist und eine Mischung aus einem 3-armigen sowie einem 8-armigen Polyalkoxylat in einem Verhältnis von ca. 20/80 darstellt, als eine farblose viskose Flüssigkeit.

4. Zusammensetzungen:

[0153] Es wurden die erfindungsgemäßen Mittel E1 - E3 sowie zum Vergleich das nichterfindungsgemäße Mittel V1 hergestellt.

Zusammensetzung	V1	E1	E2	E3
(in Gew.-%)				
Na-C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol+1.3EO-sulfat	10	10	10	10
sek. Na-C ₁₃₋₁₇ -Alkansulfonat ¹⁾	16	16	16	16
Cocoamidopropylbetain	5	5	5	5
Silyl-Polyalkoxylat ²⁾	-	0,1	0,5	5
Ethanol	8	8	8	8
Citronensäure-H ₂ O	0,1	0,1	0,1	0,1
Parfüm	0,45	0,45	0,45	0,45
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

¹⁾ Hostapur® SAS 60 (Clariant)

²⁾ Silyl-Polyalkoxylat gemäß Beispiel 1

[0154] Das Silyl-Polyalkoxylat wurde zunächst in Form einer Lösung hergestellt (Zusammensetzung: 5 g Silyl-Polyalkoxylat, 2,5 g Wasser, 2,5 g Essigsäure, Ethanol ad 100 g). Eine entsprechende Menge dieser Lösung wurde mit den übrigen Bestandteilen der jeweiligen Mittel E1 bis E3 vermischt.

5. Spülversuche mit Applikation über einen Schwamm:

[0155] Als Testkörper wurden Weingläser, schwarze Glasteller und schwarze Porzellanteller verwendet. Die zu prüfenden Mittel wurden in einer Menge von 1 bis 2 g auf einen Schwamm aufgetragen, und anschließend mit dem Schwamm die Testkörper gereinigt. Nach dem Reinigen wurden die Testkörper mit handwarmem Wasser abgespült. Anschließend wurde die Zeit bis zum Trocknen der Oberflächen gemessen sowie das Ausmaß von Kalkflecken bzw. Belägen visuell bestimmt und jeweils in Relation zum Referenzwert bewertet. Als Referenzwert diente mit dem Mittel V1 gereinigtes Spülgut.

Für die Bewertung wurde folgende Skala verwendet:

+++	sehr deutlich besser ¹⁾ als Referenz,
++	deutlich besser als Referenz,
+	etwas besser als Referenz,
-	kein Unterschied zur Referenz,

¹⁾ "besser" bedeutet im Fall der
a) Trocknungszeit: Verkürzung der Trocknungszeit
b) Fleckenbildung: geringeres Ausmaß von Flecken

Ergebnisse:

Mittel	Trocknungszeit	Fleckenbildung
E1	+	+
E2	+++	+++

[0156] Vergleichbare Ergebnisse wurden erhalten, wenn anstelle des Silyl-Polyalkoxylats aus Synthesebeispiel 1 eines der Silyl-Polyalkoxylate aus den Synthesebeispielen 2 bzw. 3 verwendet wurde.

6. Spülversuche mit Applikation über eine Waschflotte:

6.1 Trocknungsgeschwindigkeit

[0157] Zur Prüfung der Trocknungsgeschwindigkeit wurde für die Mittel der zeitliche Verlauf der Gewichtsabnahme von mit Reinigungsmittellösung benetzten Glastellern verfolgt.

Die Temperatur der Reinigungsmittellösung (Spülflotte) betrug hierbei ebenso wie die der Teller 20 °C, der Spülflotten-auftrag pro Glasteller mindestens 0,05 g und die Konzentration 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte. Zunächst wurden flache Glasteller, deren Trockengewicht zuvor bestimmt worden war, für etwa 10 sec mit einem Innendurchmesser von 16,5 cm mit einer kompressorbetriebenen Airbrush-Sprühdüse fein mit einer hauchdünnen Schicht der Spülflotte besprüht. Dabei wurde der Teller etwa im Winkel von 90° zu dem Sprühstrahl gehalten. Die Sprühzeit von etwa 10 sec, in der mindestens 0,05 g Spülflotte auf einen Teller aufgebracht werden, war in Vorversuchen ermittelt worden. Der Teller wurde dann auf eine mit einem Computer verbundene Waage gestellt und ab einer Benetzung des Teller mit noch 0,05 g Spülflotte, d.h. ab einem um 0,05 g über dem Gewicht des trockenen Tellers liegenden Gewichts, bis zur vollständigen Trockenheit des Tellers, d.h. bis zum Erreichen des Gewichts des trockenen Tellers, vom Computer sekundlich das Gewicht des Tellers festgehalten. Die Luftfeuchtigkeit wurde mittels eines Hygrometers bestimmt, das unmittelbar neben der Waage plazierte war, und betrug zwischen 35 und 46 % relative Luftfeuchtigkeit. Für jede Spülflotte wurden 6 Messungen durchgeführt.

Aus den Mittelwerten von jeweils 6 Messungen ergab sich für das erfindungsgemäße Mittel E3 eine höhere Trocknungsgeschwindigkeit, d.h. eine schnellere Trocknung bzw. ein besseres Trocknungsverhalten, als für das Vergleichsmittel V1.

[0158] In einem weiteren Test wurden die zu prüfenden Spülmittel in Anwendungskonzentration (2 ml Lösung auf 5000 ml Wasser; 16 °dH) gelöst, schwarze Teller eingetaucht, ca. 60 s in der 40 °C warmen Spülflotte belassen und

danach rasch aus der Flotte gezogen. Mittels einer Digitalkamera bzw. Videokamera wurde der Trockenverlauf zeitlich aufgenommen. Die Trocknungszeiten betrugen im Mittel ca. 3 min, wobei die erfindungsgemäße Rezeptur E3 deutlich schneller trocknete als das Vergleichsmittel V1.

5 6.2 Ablaufgeschwindigkeit

[0159] Zur Prüfung der Ablaufgeschwindigkeit wurde für die Mittel E3 sowie V1 der zeitliche Verlauf der Gewichtsabnahme von Sektflöten mit Auslauf verfolgt, die zunächst mit Reinigungsmittellösung (Spülflotte) gefüllt und dann leer laufen gelassen wurden.

10 Dabei fällt der Füllstand der Sektflöte rasch ab, während oberhalb des sinkenden Füllstandes das zu hinsichtlich der Geschwindigkeit zu untersuchende Ablaufen der Spülflotte einsetzt. Sobald der Füllstand auf die Höhe des Auslaufs und damit auf Null abgefallen ist, findet nur noch das hier interessierende Ablaufen statt. Das Ablaufen endet, wenn schließlich die Spülflottenschicht auf der Glasoberfläche so dünn geworden ist, dass sie nicht mehr abläuft, sondern nur noch durch Trocknung abnimmt.

15 In einem luftdichten Kunststoffkasten wurde hierzu eine Waage installiert. Über eine Schnittstelle wurde mit einem Computer die Gewichtsabnahme für einen Zeitraum von 5 Minuten sekundlich erfasst. Um nur das Ablaufen zu erfassen, wurden die ersten 12 Sekunden für die Auswertung nicht berücksichtigt. Die Sektflöten wurden mittels einer Pumpe mit der auf 45 °C temperierten Spülflotte bestückt. Die Konzentration betrug 0,4 g Reinigungsmittel pro Liter Spülflotte. Der unten am Kelch der Sektflöte angebrachte rohrförmige Auslauf hatte einen Durchmesser von 15 mm und führte die ablaufende Spülflotte über die Waage hinweg ab. Temperatur und Luftfeuchtigkeit wurden bei den Messungen mit einem Hygrometer überwacht. Für jede Spülflotte wurden 10 Messungen durchgeführt.

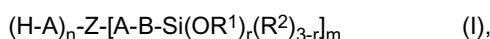
20 Gemittelt über jeweils 10 Messungen zeigten das erfindungsgemäße Mittel E3 eine höhere Ablaufgeschwindigkeit, d.h. ein schnelleres Ablaufen bzw. ein besseres Ablaufverhalten, als das Vergleichsmittel V1.

25

Patentansprüche

1. Wässriges flüssiges Mittel, enthaltend:

- 30 (a) mindestens ein Alkylethersulfat
(b) mindestens ein mehrarmiges Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I)



35

worin

Z für einen (m+n)-wertigen Rest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen steht,

A einen zweiwertigen Polyoxyalkylenrest bedeutet, wobei die an Z gebundenen m+n Polyoxyalkylenreste voneinander unterschiedlich sein können, und wobei ein Rest A jeweils über ein zu Z gehöriges Sauerstoffatom mit Z und ein zu A gehöriges Sauerstoffatom mit B beziehungsweise Wasserstoff verbunden ist,

40

B für eine chemische Bindung oder einen zweiwertigen organischen Rest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, OR¹ eine hydrolysierbare Gruppe bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeuten und r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht, und m eine ganze Zahl ≥ 1 ist und n für 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 steht, und m+n einen Wert von 3 bis 100 aufweist, und

45

- (c) 0-50 % mindestens eines Alkyl- und/oder Arylsulfonats;
(d) 0-15 % mindestens eines Alkylsulfats und/oder
(e) 0-20 % mindestens eines Amphotensids.

50

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) ein Massenmittel (Gewichtsmittel des Molekulargewichts) von 500 bis 50000 aufweist.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) Z für einen mindestens dreiwertigen, insbesondere drei- bis achtwertigen, acyclischen oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

55

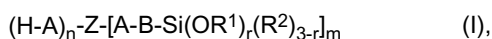
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) n für 0, 1 oder 2 steht und m eine Zahl von 3 bis 8 bedeutet.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) A für $-(\text{CHR}^3-\text{CHR}^4-\text{O})_p-$ steht, wobei R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten und p eine ganze Zahl von 2 bis 10000 bedeutet.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) B für eine Bindung oder für den Rest $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ steht.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mindestens ein hydrolysierbares Kieselsäurederivat enthält, vorzugsweise mindestens einen Ester der Orthokieselsäure, insbesondere mindestens ein Tetraalkoxysilän und besonders bevorzugt Tetraethoxysilan.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine Silyl-Polyalkoxylat der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% enthalten ist, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein oder mehrere wasserlösliche organische Lösungsmittel, ein oder mehrere Additive, ein oder mehrere Verdickungsmittel, ein oder mehrere Dicarbonsäuresalze und/oder ein oder mehrere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Viskosität von 10 bis 5000 mPas, vorzugsweise 50 bis 2000 mPas, insbesondere 100 bis 1000 mPas, besonders bevorzugt 150 bis 700 mPas, äußerst bevorzugt 200 bis 500 mPas, aufweist.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen pH-Wert von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 6 bis 7, aufweist.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es ein oder mehrere ein oder mehrere Puffer-Substanzen, vorzugsweise komplexbildende oder chelatisierende Puffer-Substanzen, insbesondere Citronensäure und/oder Citrate, enthält.
13. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere von Geschirr.
14. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Verbesserung des Trocknungs- und/oder Ablaufverhaltens.
15. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die einzelnen Bestandteile miteinander vermischt werden.

Claims

1. An aqueous liquid agent, containing:

- (a) at least one alkyl ethersulfate
- (b) at least one multiple-arm silyl-polyalkoxylate of formula (I)



wherein

Z represents a (m+n)-valent radical with at least three carbon atoms,

A designates a bivalent polyoxyalkylene radical, wherein the m+n polyoxyalkylene radicals bound to Z may be different from each other, and wherein a radical A is respectively bound to Z via an oxygen atom belonging to Z and bound to B or a hydrogen via an oxygen atom belonging to A,

B represents a chemical bond or a bivalent organic radical with 1 to 50 carbon atoms,

OR^1 designates a hydrolysable group, R^1 and R^2 designate independently of each other a linear or branched alkyl group with 1 to 6 carbon atoms and r represents an integer from 1 to 3, and

m represents an integer ≥ 1 and n represents 0 or an integer ≥ 1 , and m+n has a value from 3 to 100,

and

(c) 0-50% of at least one alkyl and/or aryl sulfonate;

(d) 0-15% of at least one alkyl sulfate and/or

(e) 0-20% of at least one amphosurfactant.

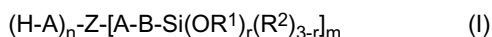
2. The agent according to claim 1, **characterized in that** the silyl-polyalkoxylate of formula (I) has an average mass (average weight of the molecular weight) from 500 to 50,000.
3. The agent according to claim 1 or 2, **characterized in that** in formula (I) Z represents an at least trivalent, in particular trivalent to octovalent, acyclic or cyclic hydrocarbon radical with 3 to 12 carbon atoms.
4. The agent according to any of claims 1 to 3, **characterized in that** in formula (I), n represents 0, 1 or 2, and m designates a number from 3 to 8.
5. The agent according to any of claims 1 to 4, **characterized in that** in formula (I), A represents $-(CHR^3-CHR^4-O)_p$, wherein R^3 and R^4 designate independently of each other a hydrogen, methyl or ethyl and p designates an integer from 2 to 10,000.
6. The agent according to any of claims 1 to 5, **characterized in that** in formula (I), B represents a bond or the $-C(O)-NH-(CH_2)_3-$ radical.
7. The agent according to any of claims 1 to 6, **characterized in that** it contains at least one hydrolysable silicic acid derivative, preferably at least one ester of orthosilicic acid, in particular at least one tetra-alkoxysilane and more preferably tetra-ethoxysilane.
8. The agent according to any of claims 1 to 7, **characterized in that** said at least one silyl-polyalkoxylate of formula (I) is contained in an amount from 0.01 to 10% by weight, preferably from 0.05 to 5% by weight, and more preferably from 0.1 to 2.5% by weight, each based on the total weight of the agent.
9. The agent according to any of claims 1 to 8, **characterized in that** it contains one or more water-soluble organic solvents, one or more additives, one or more thickeners, one or more dicarboxylic acid salts and/or one or more adjuvants and additives.
10. The agent according to any of claims 1 to 9, **characterized in that** it has a viscosity from 10 to 5,000 mPa.s, preferably from 50 to 2,000 mPa.s, in particular from 100 to 1,000 mPa.s, more preferably from 150 to 700 mPa.s, most preferably from 200 to 500 mPa.s.
11. The agent according to any of claims 1 to 10, **characterized in that** it has a pH value from 4 to 9, preferably from 5 to 8, in particular from 6 to 7.
12. The agent according to any of claim 1 to 11, **characterized in that** it contains one or more buffer substances, preferably complex-forming or chelating buffer substances, in particular citric acid and/or citrates.
13. The use of an agent according to any of claims 1 to 12 for cleaning hard surfaces, in particular dishware.
14. The use of an agent according to any of claims 1 to 12 for improving the drying and/or drain off behavior.
15. A method for preparing an agent according to any of claims 1 to 12, **characterized in that** the individual components are mixed together.

Revendications

1. Agent liquide aqueux, contenant :

(a) au moins un alkyléthersulfate ;

(b) au moins un silyl-polyalcoxyolate à ramification multiple répondant à la formule (I)



dans laquelle

Z représente un résidu de valeur (m+n) comprenant au moins trois atomes de carbone ;

A représente un résidu polyoxyalkylène divalent, les résidus de polyoxyalkylène m+n liés à Z pouvant être différents les uns des autres, et un résidu A étant lié respectivement à Z via un atome d'oxygène appartenant à Z et à B, respectivement à un atome d'hydrogène, via un atome d'oxygène appartenant à A;

B représente une liaison chimique ou un résidu organique divalent contenant de 1 à 50 atomes de carbone ;

OR¹ désigne un groupe hydrolysable, R¹ et R² représentant, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle linéaire ou ramifié contenant de 1 à 6 atomes de carbone, et r représente un nombre entier de 1 à 3 ; et

m représente un nombre entier supérieur ou égal à 1 et n est égal à 0 ou représente un nombre entier supérieur ou égal à 1, et m+n présentant une valeur de 3 à 100.

2. Agent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le silyl-polyalcoxyolate répondant à la formule (I) présente une moyenne en masse (moyenne pondérale du poids moléculaire) de 500 à 50.000.
3. Agent selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, dans la formule (I), Z représente un résidu d'hydrocarbures au moins trivalent, en particulier de trivalent à octavalent, acyclique ou cyclique, contenant de 3 à 12 atomes de carbone.
4. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, dans la formule (I), n est égal à 0, 1 ou 2, et m représente un nombre de 3 à 8.
5. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, dans la formule (I), A représente un groupe $-(CHR^3-CHR^4-O)_p-$, R³ et R⁴ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe méthyle ou un groupe éthyle et p représente un nombre entier de 2 à 10 000.
6. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que**, dans la formule (I), B représente une liaison ou représente le résidu $-C(O)-N H-(CH_2)_3-$.
7. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce qu'il** contient au moins un dérivé hydrolysable d'acide silicique, de préférence au moins un ester de l'acide orthosilicique, en particulier au moins un tétraalcoxysilane et de manière particulièrement préférée de tétra-éthoxysilane.
8. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** ledit au moins un silyl-polyalcoxyolate répondant à la formule (I) est contenu en une quantité de 0,01 à 10 % en poids, de préférence de 0,05 à 5 % en poids, et de manière particulièrement préférée de 0,1 à 2,5 % en poids, chaque fois rapportés au poids total de l'agent.
9. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** contient un ou plusieurs solvants organiques solubles dans l'eau, un ou plusieurs additifs, un ou plusieurs épaississants, un ou plusieurs sels d'acides dicarboxyliques et/ou une ou plusieurs adjuvants et additifs.
10. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce qu'il** présente une viscosité de 10 à 5000 mPa.s, de préférence de 50 à 2000 mPa.s, en particulier de 100 à 1000 mPa.s, de manière particulièrement préférée de 150 à 700 mPa.s, de manière extrêmement préférée de 200 à 500 mPa.s.
11. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce qu'il** présente une valeur de pH de 4 à 9, de préférence de 5 à 8, en particulier de 6 à 7.
12. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce qu'il** contient une ou plusieurs substances tampons, de préférence une ou plusieurs substances tampons formant des complexes ou des chélates, en particulier l'acide citrique et/ou des citrates.
13. Utilisation d'un agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour le nettoyage de surfaces dures, en particulier de la vaisselle.
14. Utilisation d'un agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour améliorer le comportement de séchage

et/ou d'égouttage.

15. Procédé pour la préparation d'un agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'on** mélange les constituants individuels les uns avec les autres.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- WO 9618717 A1 [0003]
- US 6423661 B1 [0005] [0036]
- US 20030153712 A1 [0006] [0035]
- US 20040096507 A1 [0007] [0037]
- US 6423661 B [0039]
- WO 9700609 A [0093]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. 1997 [0046]
- Anionic surfactants: organic chemistry. **A. Domsch ; B. Irrgang.** Surfactant science series. Marcel Dekker, Inc, 1996, vol. 56, 501-549 [0081]
- **K. H. Wallhäußer.** Praxis der Sterilisation, Desinfektion - Konservierung : Keimidentifizierung - Betriebshygiene. Thieme, 1995 [0101]