

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. März 2006 (02.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/021255 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 17/00, 3/22, 3/37, 3/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006836
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juni 2005 (24.06.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 040 849.1 23. August 2004 (23.08.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JONKE, Hermann [DE/DE]; Sudetenstr. 26, 40231 Düsseldorf (DE). RIEBE, Hans-Jürgen [DE/DE]; Spreestr. 40, 42697 Solingen (DE). MALECKI, Piotr [DE/DE]; Heuchterstr. 39, 41944 Wegberg-Arsbeck (DE). LAMBOTTE, Alexander [BE/DE]; Erich-Müller-Str. 9, 40597 Düsseldorf (DE). PLANTENBERG, Thomas [DE/DE]; Am Webersbüschken 7, 40822 Mettmann (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CLEAR DETERGENT AND CLEANING AGENT HAVING A FLOW LIMIT

(54) Bezeichnung: KLARES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT FLIESSGRENZE

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous liquid detergent or cleaning agent containing surfactant(s) and other conventional constituents of detergents and cleaning agents, and contains a thickening system comprised of gellan gum, and a thickener selected from the group consisting of a polyacrylate thickener, xanthan gum, guar flour, alginate, carrageenan, carboxymethylcellulose, bentonites, wellan gum and carob seed grain. The obtained aqueous liquid detergent or cleaning agents are clear, stable during transport and storage, and can disperse particles in a stable manner over a longer period of time.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein wässriges flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sowie ein Verdickungssystem aus Gellan Gum und einen Verdicker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum und Johannisbrotkernmehl. Die erhaltenen wässrigen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel sind klar, transport- und lagerstabil und können Partikel stabil über einen längeren Zeitraum dispergieren.

WO 2006/021255 A1

### "Klares Wasch- und Reinigungsmittel mit Fließgrenze"

---

Die Erfindung betrifft ein wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Die Einarbeitung von bestimmten Wirkstoffen (z.B. Bleichmittel, Enzyme, Parfüme, Farbstoffe usw.) in flüssige Wasch- und Reinigungsmittel kann zu Problemen führen. Beispielsweise können Unverträglichkeiten zwischen den einzelnen Wirkstoffkomponenten der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel auftreten. Dies kann zu unerwünschten Verfärbungen, Agglomerationen, Geruchsproblemen und Zerstörung von waschaktiven Wirkstoffen führen.

Der Verbraucher verlangt jedoch flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die auch nach Lagerung und Transport zum Zeitpunkt der Anwendung optimal ihre Wirkung entfalten. Dies bedingt, dass sich die Inhaltsstoffe des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels zuvor weder abgesetzt, zersetzt oder verflüchtigt haben.

Durch aufwendige und dementsprechend teure Verpackungen kann beispielsweise der Verlust flüchtiger Komponenten verhindert werden. Chemisch inkompatible Komponenten können separiert von den restlichen Komponenten des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels aufbewahrt und dann zur Anwendung zudosiert werden. Die Verwendung undurchsichtiger Verpackungen verhindert die Zersetzung lichtempfindlicher Komponenten, hat aber auch den Nachteil, dass der Konsument Aussehen und Menge des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels nicht sehen kann.

Ein Konzept zur Einarbeitung empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler sowie flüchtiger Komponenten besteht im Einsatz von Partikel und insbesondere Mikrokapseln, in denen diese Inhaltsstoffe lager- und transportstabil eingeschlossen sind.

Aus dem Kosmetikbereich werden in der britischen Patentschrift GB 1 471 406 flüssige wässrige Reinigungsmittel beschrieben, die mindestens 2 Gew.-% Triethanolaminlaurylsulfat, insgesamt 8 bis 50 Gew.-% Tensid sowie 0,1 bis 5 Gew.-% suspendierte Phase, zum Beispiel sphäroidale Kapseln mit einem Durchmesser von 0,1 bis 5 mm enthalten, und einen pH-Wert von 5,5 bis 11 aufweisen. Eine homogene Verteilung der suspendierten Phase wird durch Einsatz wasserlöslicher Acrylsäurepolymere wie beispielsweise Carbopol 941 erzielt.

Die WO 93/22417 offenbart flüssige Reinigungsmittelzusammensetzungen, die 5 bis 85 Gew.-% Tensid und 0,1 bis 10 Gew.-% Polymerkapseln mit einer Größe von weniger als 250 µm enthalten. Die Polymerkapseln enthalten empfindliche reinigungsaktive Substanzen und Polymerzusammensetzungen bestehend aus einem hydrophoben Polymerkern und einem hydrophilen Polymer in einem Verhältnis von 2:8 bis 7:3.

Die WO 97/12027 offenbart flüssige Waschmittel mit einem pH-Wert von 5 bis 9 (bei 10% Verdünnung), die 10 bis 40 Gew.-% anionische Tenside, 1 bis 10 Gew.-% Aminoxide, weniger als 10 Gew.-% Lösungsmittel und von 0 bis 10 Gew.-% Elektrolyt enthalten. Die Flüssigkeit hat eine Viskosität von 100 bis 4000 cps bei einer Scherrate von 20 s<sup>-1</sup> und ist in der Lage Partikel bis zu einer Größe von 200 µm zu suspendieren.

Eine Möglichkeit um Partikel in einer Flüssigkeit zu suspendieren, ist die Verwendung von strukturierten Flüssigkeiten. Dabei wird zwischen einer internen und externen Strukturierung unterschieden. Eine externe Strukturierung kann beispielsweise durch Einsatz von strukturierenden Gums wie zum Beispiel Xanthan Gum, Guar Gum, Johannisbrotkernmehl, Gellan Gum, Wellan Gum oder Carrageenan erzielt werden.

Aus ästhetischer Sicht ist es wünschenswert, dass die flüssigen Waschmittel, in denen die Partikel suspendiert sind, transparent bzw. zumindest transluzent sind. Der Einsatz von strukturierenden Gums führt aber oft zu trüben Zusammensetzung.

Das in der GB 1 471 406 beschriebene flüssige wässrige Reinigungsmittel ist zwar klar, weist jedoch aufgrund der Verwendung des Polyacrylat-Verdickers keine Fließgrenze auf.

In der WO 00/36078 werden transparente/transluzente Flüssigwaschmittel beschrieben, welche in der Lage sind Partikel mit einer Größe von 300 bis 5000 µm zu suspendieren, umfassend mindestens 15 Gew.-% Tensid und 0,01 bis 5 Gew.-% eines polymeren Gums. Die Anmeldung enthält keine Angaben, ob die Flüssigwaschmittel Fließgrenzen aufweisen. Zusätzlich weisen die dort beschriebenen Flüssigwaschmittel nur geringe Mengen an Fettsäureseifen ( $\leq 1,42$  Gew.-%) auf.

Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein klares Wasch- und Reinigungsmittel mit Fließgrenze bereitzustellen, welches lager- und transportstabil und in der Lage ist, Partikel homogen zu dispergieren.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei das Mittel als Verdickungssystem, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel

- a) Gellan Gum und
- b) einem Verdicker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum und Johannisbrotkernmehl

enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Kombination von Gellan Gum mit einem weiteren Verdickungsmittel zu klaren lagerstabilen Wasch- und Reinigungsmitteln mit Fließgrenze führt.

Es ist bevorzugt, dass die Menge an Gellan Gum in dem Wasch- und Reinigungsmittel 0,01 bis 0,5 Gew.-% und bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass bei Einsatz eines Polyacrylat-Verdickers als zweite Komponente des Verdickungssystems die Menge an Polyacrylat-Verdicker 0,01 bis 1,0 Gew.-% und bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% beträgt.

Es ist auch bevorzugt, dass bei Einsatz eines Xanthan Gums als zweite Komponente des Verdickungssystems die Menge an Xanthan Gum 0,01 bis 1,0 Gew.-% und bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

Diese Kombinationen an Verdickersystemen führen zu klaren verdickten Wasch- und Reinigungsmitteln mit Fließgrenze, bei denen die Viskosität des Endproduktes in breiten Grenzen variiert werden kann und so mehr oder weniger „flüssige“ Mittel hergestellt werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Wasch- und Reinigungsmittel dispergierte Partikel, insbesondere bevorzugt Mikrokapseln oder Speckles, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10.000 µm beträgt.

Insbesondere durch die Verwendung von Mikrokapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten des wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden und in dem wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels homogen dispergiert werden. Dadurch wird unter an-

derem gewährleistet, dass das Wasch- und Reinigungsmittel dem Konsumenten zum Zeitpunkt der Anwendung mit voller Wasch- und Reinigungskraft zur Verfügung steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 2 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 6 und 8 Gew.-% Fettsäureseife.

Fettsäureseifen sind ein wichtiger Bestandteil für die Waschkraft eines wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel. Überraschend hat sich gezeigt, dass sich bei Verwendung eines Verdickungssystem aus Gellan Gum und einem Verdicker, der ein Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum und Johannisbrotkernmehl sein kann, klare, stabile und verdickte flüssige Wasch- und Reinigungsmittel mit Fließgrenze erhalten werden. Üblicherweise führt der Einsatz von hohen Mengen ( $\geq 2$  Gew.-%) Fettsäureseife in derartigen Systemen zu trüben und instabilen Produkten.

Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, unter anderem anhand von Beispielen, eingehend beschrieben.

Das Verdickungssystem enthält als zwingende Komponente Gellan Gum. Gellan Gum ist ein unverzweigtes anionisches mikrobielles Heteroexopolysaccharid mit einer tetrasaccharidischen Grundeinheit, bestehend aus den Monomeren Glucose, Glucuronsäure und Rhamnose. Gellan Gum bildet nach Erhitzen und Abkühlen thermoreversible Gele. Die Gele sind über einen weiten Temperatur- und pH-Bereich stabil. Die Menge (bezogen auf das gesamte Mittel) an Gellan Gum in dem Wasch- und Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%. Gellan Gum kann beispielsweise unter dem Handelsnamen Kelcogel® in verschiedenen Qualitäten von der Firma Kelco bezogen werden

Als zweite Komponente enthält das Verdickungssystem einen Verdicker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum und Johannisbrotkernmehl. Von den genannten Verdickern sind ein Polyacrylat-Verdicker und Xanthan Gum bevorzugt.

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verdickern zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit

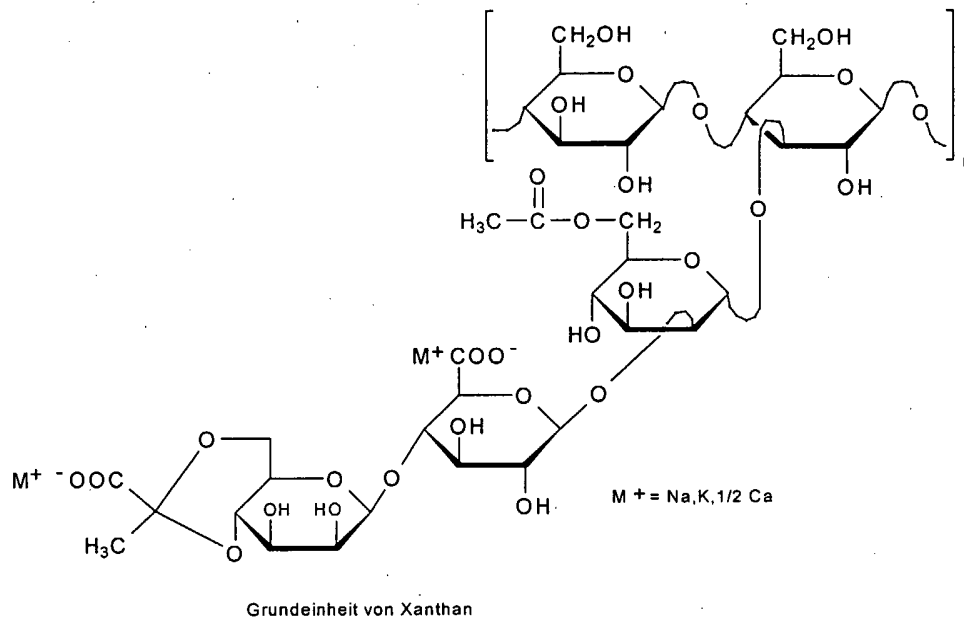
oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI- Bezeichnung gemäß „International Dictionary of Cosmetic Ingredients“ der „The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA)“: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel®, z.B. Polygel DA, und von der Fa. B.F. Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z.B. Carbopol 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS- Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (GAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyl® und Acusol® sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego® Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyl 22, Aculyl 28, Aculyl 33 (vernetzt), Acusol 810, Acusol 823 und Acusol 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. B.F. Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473).

Bevorzugte wässrige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten als Komponente b) des Verdickungssystems jeweils bezogen auf das gesamte Mittel 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-% Polyacrylat-Verdicker.

Ein weiteres bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan Gum, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose,

Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan Gums bestimmt.

Xanthan Gum lässt sich durch folgende Formel (1) beschreiben:



Xanthan Gum ist beispielsweise von der Fa. Kelco unter den Handelsnamen Keltrol® und Kelzan® oder auch von der Firma Rhodia unter dem Handelsnamen Rhodopol® erhältlich.

Bevorzugte wässrige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten als Komponente b) des Verdickungssystems jeweils bezogen auf das gesamte Mittel 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% Xanthan Gum.

Das Verhältnis von Gellan Gum zu dem Verdicker (Komponente b) des Verdickungssystems beträgt vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 1 : 50 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 : 1 und 1 : 5.

Neben dem Verdickungssystem enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel Tensid(e), wobei anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamtensidgehalt des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel liegt vorzugsweise unterhalb von 40 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- und Reinigungsmittel.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Nichtionische einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fett-



säurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

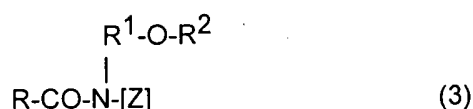
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (2),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (3),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1-4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 20 Gew.-% und insbesondere 9 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten be-

sitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Insbesondere bevorzugte anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Der Gehalt bevorzugter flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.-% und insbesondere 5 bis 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Es ist besonders bevorzugt, dass die Menge an Fettsäureseife mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 4 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 6 Gew.-% beträgt.

Die Viskosität der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mPas. Bevorzugte Mittel haben Viskositäten von 700 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 1000 und 3000 mPas besonders bevorzugt sind.

Zusätzlich zu dem Verdickungssystem und zu dem/den Tensid(en) können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Mittel zusätzlich den Strukturierungsmitteln und zu Tensid(en) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

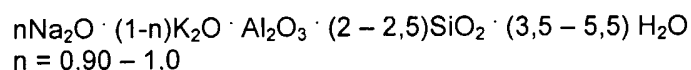
Als Gerüststoffe, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise

nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis maximal 50 nm und insbesondere bis maximal 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma SASOL unter dem Markennamen VEGOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an

nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw.

Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere  $\alpha$ -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2,5 Gew.-% betragen.

Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder MgCl<sub>2</sub> in den Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 9 Gew.-% eingesetzt werden.

Um den pH-Wert der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 7 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Um den ästhetischen Eindruck der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Als Schauminhibitoren, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Geeignete Antiredepositionsmittel, die auch als „soil repellents“ bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether



wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglycolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Insbesondere bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten Textilien Flächengebilden zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavon-säuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0,03 und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxy-methylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolethern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei bei den erfindungsgemäßen Mitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächengebilden zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Mitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen FR 1,156,513, GB 873 214 und GB 839 407 beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für textile Flächengebilde bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächengebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächengebilde können in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln beispielsweise Silikon-derivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikon-derivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten textilen Flächengebilde aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrioltriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 1,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonensäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

Die erhaltenen wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel sind klar, das heißt sie weisen keinen Bodensatz auf und sind vorzugsweise transparent oder zumindest transluzent. Vorzugsweise weisen die wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel eine Transmission des sichtbaren Lichtes von mindestens 30%, vorzugsweise 50% und insbesondere bevorzugt 75% auf.

Neben diesen Bestandteilen kann ein wässriges Wasch- und Reinigungsmittel dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10.000 µm beträgt, enthalten.

Partikel können im Sinne dieser Erfindung Mikrokapseln als auch Granulate, Compounds und Duftperlen sein, wobei Mikrokapseln bevorzugt sind.

Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden Aggregate verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist. Üblicherweise handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikrokapseln mit einer kontinuierlichen Hülle. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürlich Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Im Inneren der Mikrokapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Mikrokapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Schauminhibitoren und UV-Absorber befinden. Zusätzlich zu den oben nicht als Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel genannten Bestandteile, können die Mikrokapseln beispielsweise kationische Tenside, Vitamine, Proteine, Konservierungsmittel, Waschkraftverstärker oder Perlglanzgeber enthalten. Die Füllungen der Mikrokapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen bzw. Suspensionen sein.

Die Mikrokapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in ihrem Inneren enthaltenen Komponenten und der Anwendung zwischen 0,01  $\mu\text{m}$  (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10.000  $\mu\text{m}$  liegen. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 100  $\mu\text{m}$  bis 7.000  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 400  $\mu\text{m}$  bis 5.000  $\mu\text{m}$ . Die Mikrokapseln sind nach im Stand der Technik bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt. Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Mikrokapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) *Hallcrest Microcapsules* (Gelatine, Gummi Arabicum), *Coletica Thalaspheeres* (maritimes Collagen), *Lipotec Millicapseln* (Algin-säure, Agar-Agar), *Induchem Unispheres* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); *Unicerin C30* (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), *Kobo Glycospheres* (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), *Softspheres* (modifiziertes Agar Agar) und *Kuhs Probiol Nanospheres* (Phospholipide).

Alternativ können auch Partikel eingesetzt werden, die keine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, sondern in denen der Wirkstoff in einer Matrix aus einem matrix-bildenden Material verteilt ist. Solche Partikel werden auch als „Speckles“ bezeichnet.

Ein bevorzugtes matrix-bildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginat-basierter Speckles wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff

bzw. die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen oder  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet.

Es kann vorteilhaft sein, dass die Alginat-basierten Speckles anschließend mit Wasser gewaschen und dann in einer wässrigen Lösung mit einem Komplexbildner gewaschen werden, um freie  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen oder freie  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, welche unerwünschte Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, z.B. den Fettsäureseifen, eingehen können, auszuwaschen. Anschließend werden die Alginat-basierten Speckles noch mal mit Wasser gewaschen, um überschüssigen Komplexbildner zu entfernen.

Alternativ können anstelle von Alginat andere, matrix-bildende Materialien eingesetzt werden. Beispiele für matrix-bildende Materialien umfassen Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Polymethacrylat, Polylysin, Poloxamer, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyethylenoxid, Polyethoxyoxazolin, Albumin, Gelatine, Acacia, Chitosan, Cellulose, Dextran, Ficoll®, Stärke, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hyaluronsäure, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylcellulose, deacetyliertes Chitosan, Dextransulfat und Derivate dieser Materialien. Die Matrixbildung erfolgt bei diesen Materialien beispielsweise über Gelierung, Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen oder Polyelektrolyt-Metallion-Wechselwirkungen und ist im Stand der Technik genauso wie die Herstellung von Partikeln mit diesen matrix-bildenden Materialien wohl bekannt.

Die Partikel können stabil in den wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Mittel bei Raumtemperatur und bei 40 °C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Mittel aufrahmen oder sedimentieren.

Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Mikrokapseln oder Speckles erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Mittel durch Zerstörung der Hülle bzw. der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel gleiche oder verschiedene Partikel in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können zum Reinigen von textilen Flächengeweben und/oder harten Oberflächen verwendet werden.

Zur Herstellung der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel wird zunächst Gellan Gum in Wasser gegeben und bei 80°C quellen gelassen. Anschließend wird eine geringe Menge einer Salzlösung, vorzugsweise mit drei- oder zweiwertigen Metallkationen wie  $Al^{3+}$  oder  $Ca^{2+}$ , zugegeben. Im nächsten Schritt werden die sauren Komponenten wie beispielsweise die linearen Alkylsulfonate, Zitronensäure, Borsäure, Phosphonsäure, die Fettalkoholethersulfate, usw. und die nichtionischen Tenside zugegeben. Anschließend wird eine Base wie beispielsweise NaOH, KOH, Triethanolamin oder Monoethanolamin gefolgt von der Fettsäure, falls vorhanden, zugegeben. Darauffolgend werden die restlichen Inhaltsstoffe und die Lösungsmittel des wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel sowie, falls vorhanden, der Polyacrylat-Verdicker zu der Mischung gegeben und der pH-Wert auf ungefähr 8,5 eingestellt. Abschließend können die zu dispergierenden Partikel zugegeben und durch Mischen homogen in dem wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel verteilt werden.

Enthält das Verdickungssystem des Wasch- und Reinigungsmittels ein Polysaccharid wie beispielsweise Xanthan Gum als Komponente b), so wird dieses mit dem Gellan Gum zunächst in Wasser quellen gelassen.

#### Beispiele

In Tabelle 1 sind erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel **E1** bis **E3** sowie Vergleichsbeispiele **V1** bis **V5** gezeigt. Die erhaltenen Wasch- und Reinigungsmittel **E1** bis **E3** waren klar und wiesen eine Viskosität um 1.000 mPas auf. Der pH-Wert der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel lag bei 8,5. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Tabelle 1:

	E1	E2	E3	V1	V2	V3	V4	V5
Gellan Gum	0,2	0,2	0,15	0,15	--	--	--	--
Xanthan Gum	--	--	0,15	--	0,15	0,5	0,2	--
Polyacrylat (Carbopol Aqua 30)	0,4	0,4	--	--	--	--	0,6	0,6
C <sub>12-14</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	22	10	10	10	10	10	10	10
C <sub>9-13</sub> Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	--	10	10	10	10	10	10	10
C <sub>12-14</sub> -Alkylpolyglycosid	1	--	--	--	--	--	--	--
Zitronensäure	1,6	3	3	3	3	3	3	3
Dequest® 2010	0,5	1	1	1	1	1	1	1
Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO	10	5	5	5	5	5	5	5
Monoethanolamin	3	3	3	3	3	3	3	3
C <sub>12-18</sub> -Fettsäure	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Propylenglycol	--	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Na-Cumolsulfonat	--	2	2	2	2	2	2	2
Enzyme, Farbstoffe, Stabilisatoren	+	+	+	+	+	+	+	+
Mikrokapseln mit ca. 2000 µm Ø	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Fließgrenze (Pas)	0,58	1,16	1,16	Nein	Nein	Nein	Ja	Nein
Dequest® 2010:	Stabil	Stabil	Stabil	Instabil	Instabil	Instabil	Instabil	Stabil
	Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure, Tetra-Na-Salz (ex Solutia)							



Die drei Wasch- und Reinigungsmittel **E1** bis **E3** waren bei Raumtemperatur und bei 40°C über 8 Wochen stabil.

Aus den Beispielen wird deutlich, dass lediglich die Kombination von Gellan Gum mit einem ausgewählten Verdicker, hier Polyacrylat-Verdicker oder Xanthan Gum, einen synergistischen Effekt besitzt und zu einem verdickten klaren Wasch- und Reinigungsmittel mit Fließgrenze führt.

So ergibt ein Verdickungssystem, das lediglich 0,6 Gew.-% Polyacrylat-Verdicker enthält, zwar ein stabiles flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel (**V5**), jedoch weist dieses Mittel keine Fließgrenze auf. Auch die Kombination von 0,6 Gew.-% Polyacrylat-Verdicker und 0,2 Gew.-% Xanthan Gum führt nicht zu stabilen Mitteln mit Fließgrenze (**V4**). Dagegen ist ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel (**E1** oder **E2**), welches 0,6 Gew.-% eines erfindungsgemäßen Verdickungssystem (0,2 Gew.-% Gellan Gum und 0,4 Gew.-% Polyacrylat-Verdicker) enthält, stabil und weist eine Fließgrenze auf.

Aus den Vergleichsversuchen **V1** bis **V3** wird auch deutlich, dass die Verwendung eines Gums (Gellan Gum oder Xanthan Gum) alleine auch bei unterschiedlicher Konzentration nicht zu stabilen Mitteln mit Fließgrenze führt. Überraschenderweise ist ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel (**E3**) mit einem Verdickungssystem aus Gellan Gum und Xanthan Gum stabil und weist eine Fließgrenze auf. Auch hier tritt ein synergistischer Effekt durch das erfindungsgemäße Verdickungssystem auf.

**Patentansprüche**

1. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als Verdickungssystem
  - a) Gellan Gum und
  - b) einen Verdicker ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum und Johannisbrotkernmehlenthält.
2. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Gellan Gum 0,01 bis 0,5 Gew.-% und bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-% beträgt.
3. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Polyacrylat-Verdicker 0,01 bis 1,0 Gew.-% und bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew.-% beträgt.
4. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Xanthan Gum 0,01 bis 1,0 Gew.-% und bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-% beträgt.
5. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- und Reinigungsmittel dispergierte Partikel enthält, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10.000 µm beträgt.
6. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierten Partikel Mikrokapselformen oder Speckles sind.
7. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 2 und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 4 und 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 6 und 8 Gew.-% Fettsäureseife enthält.
8. Verwendung des Wasch- und Reinigungsmittels gemäß der Ansprüche 1 bis 7 zum Reinigen von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/006836

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C11D17/00 C11D3/22 C11D3/37 C11D3/12

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 362 156 B1 (HSU FENG-LUNG GORDON ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) examples 6-11	1-3,5,6,8
X	DE 101 11 536 A1 (BEIERSDORF AG) 12 September 2002 (2002-09-12) claims; examples 1,2	1-8
P,X	EP 1 473 357 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 3 November 2004 (2004-11-03) example II	1,2,4-6,8
X	EP 0 985 410 A (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 15 March 2000 (2000-03-15) claims; examples 1,6,7,11	1-4
P,X	WO 2004/074421 A (RECKITT, BENCKISER, INC) 2 September 2004 (2004-09-02) claims; examples	1,2,4-6,8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2005

Date of mailing of the international search report

05/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/006836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6362156	B1	26-03-2002	AU 1653200 A 03-07-2000
			AU 746074 B2 11-04-2002
			AU 1776300 A 03-07-2000
			BR 9916257 A 30-10-2001
			CA 2355108 A1 22-06-2000
			CN 1342195 A 27-03-2002
			WO 0036078 A1 22-06-2000
			WO 0036066 A1 22-06-2000
			EP 1141220 A1 10-10-2001
			HU 0104927 A2 29-04-2002
			TR 200101705 T2 21-12-2001
			TW 518364 B 21-01-2003
			ZA 200104308 A 27-05-2002
DE 10111536	A1	12-09-2002	WO 02072063 A1 19-09-2002
			EP 1370236 A1 17-12-2003
EP 1473357	A	03-11-2004	EP 1473356 A1 03-11-2004
			EP 1473357 A1 03-11-2004
			US 2004216391 A1 04-11-2004
			WO 2004096968 A1 11-11-2004
			US 2004220067 A1 04-11-2004
			WO 2004096969 A2 11-11-2004
EP 0985410	A	15-03-2000	EP 0985410 A1 15-03-2000
			JP 2000143436 A 23-05-2000
			KR 2000022959 A 25-04-2000
			TW 570809 B 11-01-2004
WO 2004074421	A	02-09-2004	GB 2398792 A 01-09-2004
			GB 2398571 A 25-08-2004
			AU 2004213627 A1 02-09-2004
			WO 2004074421 A1 02-09-2004
			WO 2004074422 A1 02-09-2004
			WO 2004074420 A1 02-09-2004
			US 2005176613 A1 11-08-2005
			US 2005170982 A1 04-08-2005
			US 2005020471 A1 27-01-2005

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006836

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D17/00 C11D3/22 C11D3/37 C11D3/12

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 362 156 B1 (HSU FENG-LUNG GORDON ET AL) 26. März 2002 (2002-03-26) Beispiele 6-11	1-3, 5, 6, 8
X	DE 101 11 536 A1 (BEIERSDORF AG) 12. September 2002 (2002-09-12) Ansprüche; Beispiele 1, 2	1-8
P, X	EP 1 473 357 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 3. November 2004 (2004-11-03) Beispiel II	1, 2, 4-6, 8
X	EP 0 985 410 A (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 15. März 2000 (2000-03-15) Ansprüche; Beispiele 1, 6, 7, 11	1-4
P, X	WO 2004/074421 A (RECKITT, BENCKISER, INC) 2. September 2004 (2004-09-02) Ansprüche; Beispiele	1, 2, 4-6, 8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfannenstein, H

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006836

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6362156	B1	26-03-2002	AU 1653200 A 03-07-2000
			AU 746074 B2 11-04-2002
			AU 1776300 A 03-07-2000
			BR 9916257 A 30-10-2001
			CA 2355108 A1 22-06-2000
			CN 1342195 A 27-03-2002
			WO 0036078 A1 22-06-2000
			WO 0036066 A1 22-06-2000
			EP 1141220 A1 10-10-2001
			HU 0104927 A2 29-04-2002
			TR 200101705 T2 21-12-2001
			TW 518364 B 21-01-2003
			ZA 200104308 A 27-05-2002
DE 10111536	A1	12-09-2002	WO 02072063 A1 19-09-2002
			EP 1370236 A1 17-12-2003
EP 1473357	A	03-11-2004	EP 1473356 A1 03-11-2004
			EP 1473357 A1 03-11-2004
			US 2004216391 A1 04-11-2004
			WO 2004096968 A1 11-11-2004
			US 2004220067 A1 04-11-2004
			WO 2004096969 A2 11-11-2004
EP 0985410	A	15-03-2000	EP 0985410 A1 15-03-2000
			JP 2000143436 A 23-05-2000
			KR 2000022959 A 25-04-2000
			TW 570809 B 11-01-2004
WO 2004074421	A	02-09-2004	GB 2398792 A 01-09-2004
			GB 2398571 A 25-08-2004
			AU 2004213627 A1 02-09-2004
			WO 2004074421 A1 02-09-2004
			WO 2004074422 A1 02-09-2004
			WO 2004074420 A1 02-09-2004
			US 2005176613 A1 11-08-2005
			US 2005170982 A1 04-08-2005
			US 2005020471 A1 27-01-2005