

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 133 547 B2**

(12)

## NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:  
**04.10.2006 Patentblatt 2006/40**

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:  
**18.09.2002 Patentblatt 2002/38**

(21) Anmeldenummer: **99958052.5**

(22) Anmeldetag: **16.11.1999**

(51) Int Cl.:  
**C11D 17/00 (2006.01) C11D 1/83 (2006.01)**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP1999/008806**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2000/031232 (02.06.2000 Gazette 2000/22)**

(54) **VERKAPSELTES REINIGUNGSMITTEL**

ENCAPSULATED DETERGENT

DETERGENTS ENCAPSULES

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

(30) Priorität: **25.11.1998 DE 19854267**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**19.09.2001 Patentblatt 2001/38**

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft  
auf Aktien**  
**40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **JONKE, Hermann**  
**D-40231 Düsseldorf (DE)**

- **GIESEN, Brigitte**  
**D-40625 Düsseldorf (DE)**
- **POETHKOW, Daniela**  
**D-47809 Krefeld (DE)**
- **DITZE, Alexander**  
**D-40599 Düsseldorf (DE)**
- **ZAİKA, Dagmar**  
**D-40822 Mettmann (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 261 754 EP-A- 0 347 110**  
**WO-A-94/14941 DE-B- 1 069 334**  
**US-A- 3 705 102 US-A- 4 597 885**

**EP 1 133 547 B2**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft manuelle Reinigungsmittel für harte Oberflächen in Form einer mit einem wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Material umhüllten, im wesentlichen wasserfreien tensidhaltigen Wirksubstanz.

**[0002]** Herkömmliche Reinigungsmittel sind in der Regel als dünnflüssige bis viskose wäßrige Flüssigkeiten formuliert. Eine solche flüssige Formulierung dient in der Regel einerseits dazu, eine relativ homogene Vermischung der Wirkstoffe in der Formulierung zu erreichen, zum anderen erlauben die flüssig formulierten Mittel dem Anwender zur Herstellung der eigentlichen Spül- oder Reinigungsflotte eine Dosierung des Mittels in das zum Spülen oder zur Reinigung verwendete Wasser, ohne mit dem Mittel in Hautkontakt zu treten. Ein solcher Hautkontakt ist häufig unerwünscht, da die Mittel in konzentrierter Form oft eine irritierende Wirkung auf die Haut ausüben, die vom Anwender als unangenehm empfunden wird. Die Nachteile einer solchen flüssigen Formulierung bestehen jedoch beispielsweise darin, daß üblicherweise zum Einarbeiten fester Wirkstoffe ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil an Wasser dem Mittel zugefügt werden muß. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch im Hinblick auf ökonomische und ökologische Erwägungen nicht sinnvoll. Die Anwesenheit von Wasser im Mittel führt zu einer Reduzierung des Wirksubstanzgehaltes, da das Wasser an sich nicht die gewünschte Reinigungskraft aufweist. Der Wirksubstanzanteil pro Gewicht oder Raumeinheit des Mittels wird daher, bedingt durch die Formulierung als Flüssigkeit, verringert.

**[0003]** Selbst höherkonzentrierte, kommerziell erhältliche flüssige Produkte weisen üblicherweise noch einen hohen Wasseranteil auf. Der Verbraucher neigt außerdem bei der Verwendung solcher Konzentrate in der Regel zur Überdosierung.

**[0004]** Formuliert man entsprechende Mittel jedoch als Feststoff, muß der Verbraucher zur Dosierung umständlich auf Dosierhilfen zurückgreifen. Dabei besteht die Gefahr eines Hautkontaktes mit dem konzentrierten Mittel, was zu den oben genannten Folgen führen kann.

**[0005]** Sowohl flüssige als auch feste Formulierungen von manuellen Reinigungsmitteln weisen damit gemeinsam den Nachteil auf, daß seitens des Anwenders eine genaue, ökologisch verträgliche und wiederholbare Dosierung nur schwer zu erreichen ist. Dies ist mit Rücksicht auf eine möglichst umweltverträgliche Anwendung nachteilig.

**[0006]** Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Vermeidung der oben geschilderten Nachteile eine lagerstabile Dosierungsform für manuelle Reinigungsmittel bereitzustellen, die es erlaubt, hochkonzentrierte, im wesentlichen wasserfreie Reinigungsmittel auf für den Verbraucher einfache und ungefährliche Weise einsetzbar zu machen.

**[0007]** Die **WO 94/14941** betrifft wäßrige neutrale oder leicht alkalische, maschinelle Geschirrspülmittel, die frei von anionischen und kationischen Tensiden sind. Die maschinellen Geschirrspülmittel können in wasserlösliche oder wasserdispergierbare Behälter eingeschlossen sein, die beispielsweise aus Gelatine bestehen.

**[0008]** Die **EP-A-0 261 754** betrifft ein Schaumbad in Form eines Gemisches aus Aminsalzen und langkettigen Alkylethersulfaten, 25 bis 35 Gew.-% flüssigen Polyethylenglykolen sowie Glycerin, verkapselt in einer elastischen Gelatinekapsel.

**[0009]** Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Wirksubstanzen, enthaltend konzentrierte Substanzgemische, wie sie beispielsweise in flüssig formulierten wäßrigen manuellen Reinigungsmitteln vorkommen, lagerstabil in wasserlösliche oder wasserdispergierbare Umhüllungen verkapselt werden können, und daß solche umhüllte Wirksubstanzen sich zur Verwendung als manuelles Reinigungsmittel problemlos eignen.

**[0010]** Gegenstand vorliegender Erfindung ist daher eine umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen, umfassend

A) eine wasserfreie Wirksubstanz, enthaltend

(i) mindestens ein anionisches und mindestens ein nichtionisches Tensid und

(ii) mindestens einen flüssigen polymeren Träger,

und

B) eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Umhüllung, wobei die Wirksubstanz

(ii) den flüssigen polymeren Träger in einer Menge, bezogen auf die Wirksubstanz, von weniger als 25 Gew.-% enthält

und

(iii) mindestens einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei primären, sekundären oder tertiären Hydro-

xygruppen sowie einer gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome -O- unterbrochenen Kohlenstoffgerüst enthält und

5 (iv) frei von Glycerin ist.

**[0011]** Ebenfalls Gegenstand vorliegender Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanz als manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen.

10 **[0012]** Weiterhin Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wäßrigen Reinigungsflotte, wobei die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren mindestens einer erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanz in Wasser hergestellt wird.

15 **[0013]** Die erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen zeichnen sich insbesondere durch ihr starkes Reinigungsvermögen und ihre hohe Lagerstabilität aus. Gegenüber umhüllten Wirksubstanzen ohne flüssigen polymeren Trägerweisen sie eine erhöhte Lagerstabilität auf. Sie ermöglichen anstelle eines hohen Trägergehaltes einen höheren Gehalt an reinigungsaktiver Alkoholkomponente und somit ein verstärktes Reinigungsvermögen. Darüberhinaus ermöglicht es die erfindungsgemäße umhüllte Wirksubstanz problemlos, das Reinigungsmittel als zusätzlichen Reinigungsverstärker mit einem Gehalt an Gelatine als Bestandteil der Umhüllung auszurüsten.

20 **[0014]** Unter "Wirksubstanz" wird im Rahmen der Erfindung der gesamte Inhalt der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Umhüllung verstanden. Dies kann sich auf die vorgenannten erfindungsgegenständlichen Komponenten beschränken, es kann sich jedoch, wie nachfolgend erläutert werden wird, auch um ein Gemisch mit weiteren Zusatzstoffen, handeln. Der Begriff "Wirksubstanz" beinhaltet daher auch Stoffe, die keinen, oder nur einen indirekten Beitrag zur Reinigungswirkung leisten wie beispielsweise Parfüm oder Farbstoffe.

25 **[0015]** Unter einem "manuellen Reinigungsmittel" bzw. "manuellen Reinigungsmittel für harte Oberflächen" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Reinigungsmittel verstanden, das vom Anwender in konzentrierter Form erworben wird und zum Gebrauch in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 60°C aufgelöst wird, beispielsweise ein Allzweckreiniger oder ein Handgeschirrspülmittel (HGSM). Mit dieser Reinigungsflotte können anschließend harte Oberflächen, wie Glas, Keramik, Beton, Metall, Kunststoff, sowie lackierte oder polierte Oberflächen gereinigt werden. Der Reinigungsvorgang wird vom Anwender manuell vorgenommen. Unter "manueller Reinigung" wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Reinigungsvorgang verstanden, bei dem der Anwender in manuellem Kontakt mit dem zu reinigenden Objekt steht. Unter "manuellem Kontakt" wird auch ein Kontakt verstanden, der sich mit Hilfe eines mechanischen Hilfsmittels vollzieht, beispielsweise einem Lappen, einem Schwamm, einer Bürste oder einem Schrubber.

30 **[0016]** Die HGSM stellen eine Untergruppe der manuellen Reinigungsmittel dar. Zum Gebrauch werden die HGSM in der Regel in Wasser mit einer Temperatur von bis zu etwa 50°C aufgelöst, und die entstehende Spülflotte wird zum manuellen Reinigen von Eß- und Kochgeschirr eingesetzt. Bezüglich des Begriffs "manuelle Reinigung" gelten die oben gemachten Anmerkungen.

35 **[0017]** Unter "wasserfrei" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, daß die Wirksubstanz weniger als etwa 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 15 Gew.-%, insbesondere weniger als etwa 10 Gew.-% und äußerst bevorzugt weniger als etwa 5 Gew.-% freies Wasser, beispielsweise weniger als 9 Gew.-%, enthält.

40 **[0018]** Der Begriff "freies Wasser" steht für Wasser, das nicht in einer der in der Wirksubstanz vorliegenden Komponenten in Form von Kristallwasser oder durch Adsorption gebunden ist.

**[0019]** Die Wirksubstanz kann als Flüssigkeit, als hochviskose Paste oder als Feststoff in der Umhüllung vorliegen. Vorzugsweise ist sie flüssig bzw. fließfähig.

#### Umhüllung

45 **[0020]** Die Umhüllung kann grundsätzlich eine beliebige Form aufweisen, wobei rationell und kostengünstig herstellbare Formen in der Regel bevorzugt sind. Hierzu gehören beispielsweise alle in Bezug auf wenigstens eine Achse rotationssymmetrischen Formen, beispielsweise die Kugelform, elliptische Formen oder zylindrische Formen, wobei als Umhüllung eine Kapsel in Form eines an beiden Enden durch Halbkugelschalen verschlossenen Zylinders bevorzugt ist. Die Umhüllung kann einteilig oder mehrteilig ausgebildet sein, wobei die einteilige oder die zweiteilige, öffnbare und verschließbare Form, bevorzugt ist.

50 **[0021]** Die Umhüllung weist einen Rauminhalt von etwa 0,1 bis etwa 30 ml auf. In diesem Bereich liegen die üblichen Dosierungsmengen, wie sie für manuelle Reinigungsmittel im privaten oder industriellen Bereich eingesetzt werden. Vorzugsweise weist die Umhüllung einen Rauminhalt von etwa 0,1 bis etwa 10 ml, insbesondere etwa 0,2 bis etwa 5 ml und äußerst bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 1 ml, z.B. 0,5 ml auf. Wenn große Mengen einer Reinigungsmittelflotte hergestellt werden sollen, beispielsweise bei einer Anwendung im industriellen Bereich, so können gegebenenfalls auch Rauminhalte von mehr als 30 ml sinnvoll sein.

**[0022]** Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzte Umhüllung ist wasserlöslich, oder zumindest wasser-

dispergierbar. Das heißt, daß das Material, aus dem die Umhüllung besteht, sich nach dem Einbringen in Wasser wenigstens teilweise auflöst oder zumindest eine Dispersion bildet, so daß die Umhüllung durchlässig wird und ein Stoffaustausch zwischen dem den Behälter umgebenden Wasser und den vom Behälter umschlossenen Inhaltsstoffen ermöglicht wird.

**[0023]** Die Zeit, die bis zu einer wenigstens teilweisen Auflösung des Behälters vergeht, liegt in etwa 35 °C warmem Wasser bei etwa 10 bis 50 Sekunden, vorzugsweise bei etwa 20 bis 40 Sekunden. Hierbei kann der Auflösungsprozess durch Rühren unterstützt werden.

**[0024]** Die Umhüllung besteht dabei vorzugsweise aus einem Material, das mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymeres oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält. Bevorzugt enthält das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyethylenglykol, Celluloseether, Alginsäure und/oder Alginate oder Pektinsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Gelatine ist hierbei besonders bevorzugt. Weiterhin kann das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Zusatzstoffe enthalten, welche die Elastizität und Wasserlöslichkeit beeinflussen. Vorzugsweise enthält das Material, aus dem die Umhüllung besteht, Gelatine und einen Weichmacher, beispielsweise Glykol, Glycerin oder Sorbitol. Der Anteil an Weichmachern am Material, aus dem die Umhüllung besteht, beträgt in der Regel etwa 10 bis etwa 40 Gew.-%.

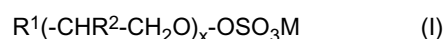
#### Tensidkomponente (i)

**[0025]** Als Tensidkomponente (i) enthält die Wirksubstanz ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen Tenside einschließlich der Seifen, der nichtionischen Tenside weiterhin kann der Tenside aus der Gruppe der amphoteren Tenside oder der kationischen Tenside enthalten. Der Tensidgehalt der Wirksubstanz beträgt 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, äußerst bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, beispielsweise 45 bis 55 Gew.-%.

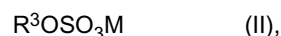
#### Anionische Tenside

**[0026]** Anionische Tenside im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Sulfosäuren, Alkyl- bzw. Fettalkoholsulfate, Alkyl- bzw. Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid-(ether)sulfate, Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisothionate, Fettsäuresarkosinate, Fettsäuretauride, Acyllactinate, Acyloligoglykosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Sojabasis) oder Alkyl(ether)phosphate oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

**[0027]** Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung anionische Tenside aus der Gruppe der Alkylsulfate und der Alkylethersulfate. Hierzu zählen beispielsweise Tenside der allgemeinen Formel I



und die Tenside der allgemeinen Formel II



worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest(e) steht,  $x$  für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und  $M$  für Metallkationen oder Ammoniumionen steht.

**[0028]** Wenn der Rest  $R^2$  für Wasserstoff und/oder eine oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylreste steht, handelt es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I um Sulfate gemischter Ether, wie sie beispielsweise durch Alkoxylierung von Alkoholen mit Ethylenoxid und einem  $C_{1-4}$ -Alkylenoxid und/oder einem Gemisch aus mehreren  $C_{1-4}$ -Alkylenoxiden erhältlich sind. Eine solche gemischte Alkoxylierung kann auch sequentiell erfolgen, wobei Blockcopolyether ( $x = 2$  oder mehr) entstehen. Der Übersichtlichkeit halber wurde auf eine Formeldarstellung für jede mögliche Form der Polyether verzichtet.

**[0029]** Vorzugsweise enthält die Wirksubstanz als Tensid a) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel I und/oder b) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel II.

**[0030]** Besonders bevorzugt stehen die Reste  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare  $C_{8-16}$ -Kohlenwasserstoffreste, die vorzugsweise von oleochemischen Grundstoffen abstammen. Im letztgenannten Fall werden die anionischen Tenside als Fettalkoholethersulfate bezeichnet.

**[0031]** Fettalkoholethersulfate sind anionische Tenside, die großtechnisch durch  $SO_3^-$ - oder Chlorsulfonsäure(CSA)

-Sulfatierung von Fettalkoholpolyalkylenethern und nachfolgender Neutralisation hergestellt werden. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 und insbesondere 2 bis 5 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotri-decylalkohol, Myristylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, wobei die Sulfate in der Regel in Form ihrer Alkalisalze, vorzugsweise als Natriumsalz, oder in Form ihrer Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Magnesiumsalze, oder als Gemische aus zwei oder mehr der letztgenannten Salze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind hier z.B. die im Handel erhältlichen Typen Texapon N oder Texapon K14 (Fa. Henkel, Düsseldorf).

**[0032]** In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel I und mindestens ein Tensid der allgemeinen Formel II. Das Verhältnis zwischen dem Tensid oder dem Gemisch aus Tensiden der allgemeinen Formel I und dem Tensid oder dem Gemisch aus Tensiden der allgemeinen Formel II beträgt dabei vorzugsweise etwa 1:5 bis etwa 5:1, insbesondere etwa 1:1 bis etwa 4:1 und besonders bevorzugt etwa 1,5:1 bis etwa 2,5:1.

**[0033]** Für die Reinigungswirkung bei einem Mittel zur Vorbehandlung hartnäckiger Verschmutzungen ist in der Regel ein pH-Wert im stark alkalischen Bereich (pH größer als etwa 9) sinnvoll. Tenside üben dabei hauptsächlich eine Funktion als Netzmittel zur besseren Benetzung der zu behandelnden Oberflächen mit der Reinigungsflotte aus, weshalb in der Regel alle Tenside mit zu diesem Zweck ausreichender Netzwerke geeignet sind.

**[0034]** Für erfindungsgemäße umhüllte Wirksubstanzen zum Entfernen hartnäckiger Verschmutzungen ist es daher ausreichend, wenn lediglich ein Tensid der allgemeinen Formel II vorliegt.

**[0035]** Der Aniontensidgehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, äußerst bevorzugt 13 bis 35 Gew.-%, beispielsweise 15 bis 25 Gew.-%.

#### Nichtionische Tenside

**[0036]** Als nichtionische Tenside eignen sich - je nach Anwendungszweck - sowohl stark schäumende als auch schwach schäumende nichtionische Tenside.

**[0037]** Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglykolether, Alkylphenolpolyglykolether, Fettsäurepolyglykolester, Fettsäureamidpolyglykolether, Fettsäureaminpolyglykolether, alkoxylierte Triglyceride, Alkyloligoglykoside, Fettsäure-N-Alkylglucamide, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate.

**[0038]** Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel in der Wirksubstanz als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an lineare, aliphatische C<sub>8-22</sub>-Alkohole. Als Alkylenoxide sind Ethylenoxid und Propylenoxid bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Ethylenoxid. Typische Beispiele für Fettalkohole sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotri-decylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Besonders bevorzugt sind technische Fettalkoholmischungen, wobei die enthaltenen Fettalkohole etwa 12 bis etwa 18 Kohlenstoffatome aufweisen, beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkem- oder Talgfettalkohole.

**[0039]** Besonders bevorzugt ist das Ethoxylierungsprodukt von Kokosfettalkoholen, wobei die Alkohole im Durchschnitt etwa 4 Ethylenoxideinheiten aufweisen.

**[0040]** Ebenso als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside einsetzbar sind die Amide von Alkylcarbonsäuren, vorzugsweise von Alkylcarbonsäuren mit etwa 6 bis etwa 24 C-Atomen, mit Alkanolamiden, vorzugsweise Monoalkanolamiden. Besonders bevorzugt sind die Amide, die aus natürlichen oder synthetisch hergestellten Fettsäuren und Fettsäureschnitten mit Aminoethanol erhältlich sind, ganz besonders bevorzugt sind dabei die Monoethanolamide aus Kokosfettsäureschnitten, insbesondere den C<sub>8-14</sub>-Fettsäureschnitten und Ethanolamin.

**[0041]** Weiterhin als nichtionische Tenside einsetzbar sind die Alkylpolyglykoside oder die Fettsäureglucamide. Das nichtionische Tensid oder die nichtionischen Tenside können im manuellen Reinigungsmittel beispielsweise als Netzmittel oder zur besseren Ablösung fetthaltiger Substanzen dienen. So können als nichtionisches Tensid oder als nichtionische Tenside beispielsweise auch die sogenannten Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R<sup>10</sup>O-(Z)<sub>x</sub> eingesetzt werden.

**[0042]** In den so bezeichneten Verbindungen enthält der Alkylrest R<sup>10</sup> 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare oder in 2-Stellung methylverzweigte Alkylreste. Solche Alkylreste R<sup>10</sup> sind beispielsweise 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl-, 1-Myristyl-, 1-Cetyl- und 1-Stearylreste. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl-, 1-Decyl-, 1-Lauryl- oder 1-Myristylreste. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0043]** Die in der erfindungsgemäßen Wirksubstanz einsetzbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^{10}$  enthalten. Üblicherweise werden die Alkylpolyglycoside aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste  $R^{10}$  Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

**[0044]** Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^{10}$

- im wesentlichen für  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen für  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen für  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen für  $C_{12}$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen steht.

**[0045]** Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

**[0046]** Die erfindungsgemäß einsetzbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylpolyglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

**[0047]** Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

**[0048]** Ebenfalls zum Einsatz in den erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmitteln geeignet sind Tenside aus der Familie der Glucamide, beispielsweise Alkyl-N-Methylglucamide, wobei der Begriff Alkyl sich auf Alkylreste mit einer Kettenlänge von etwa 6 bis etwa 14 Kohlenstoffatomen bezieht. Es kann vorteilhaft sein, wenn die beschriebenen nichtionischen Tenside nicht als alleiniges nichtionisches Tensid oder als alleinige nichtionischen Tenside sondern im Gemisch mit mindestens einem weiteren nichtionischen Tensid eingesetzt werden, z.B. in Kombination mit Fettalkoholethoxylat, Alkylpolyglycosid, oder in Kombination mit Fettalkoholethoxylat und Glucamid oder in Kombination mit Glucamid und Alkylpolyglycosid. Gegebenenfalls sind auch quaternäre oder noch höhere Kombinationen der hier offenbarten nichtionischen Tenside möglich.

**[0049]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens einen Fettalkoholpolyglykolether und/oder mindestens ein Alkylpolyglykosid.

**[0050]** Der Niotensidgehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-%, äußerst bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, beispielsweise 20 bis 30 Gew.-%.

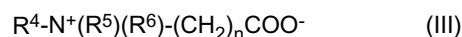
**[0051]** Die Wirksubstanz enthält mindestens ein anionisches und mindestens ein nichtionisches Tensid, beispielsweise mindestens ein Alkylethersulfat und mindestens einen Fettalkoholpolyglykolether.

**[0052]** In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt dabei das Gewichtsverhältnis von anionischen zu nichtionischen Tensiden in der Wirksubstanz etwa 0,1 bis etwa 10, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 2, insbesondere etwa 0,6 bis etwa 1,5, äußerst bevorzugt etwa 0,7 bis etwa 1,3, beispielsweise etwa 0,8.

#### Amphotere Tenside

**[0053]** Als amphoterer Tensid oder als amphotere Tenside sind beispielsweise die Betaine einsetzbar. Betaine werden überwiegend durch Carboxyalkylierung, vorzugsweise Carboxymethylierung, von Aminoverbindungen hergestellt. Vorzugsweise werden die Ausgangsstoffe mit Halogencarbonsäuren oder deren Salzen, insbesondere mit Natriumchloracetat kondensiert, wobei pro Mol Betain ein Mol Salz gebildet wird. Ferner ist auch die Anlagerung von ungesättigten Carbonsäuren wie beispielweise Acrylsäure möglich. Zur Nomenklatur und insbesondere zur Unterscheidung zwischen Betainen und "echten" Amphotensiden sei auf den Beitrag von U. Ploog in Seifen-Öle-Fette-Wachse, 198, 373 (1982) verwiesen. Weitere Übersichten zu diesem Thema finden sich beispielsweise von A. O'Lennick et al. in HAPPI, Nov. 70 (1986), S. Holzman et al. in Tens. Det. 23, 309 (1986), R. Bibo et al. in Soap Cosm. Chem. Spec. Apr. 46 (1990) und P. Ellis et al. in Euro Cosm. 1, 14 (1994).

**[0054]** Beispiele für geeignete Betaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere von tertiären Aminen dar, die der allgemeinen Formel (III) entsprechen,

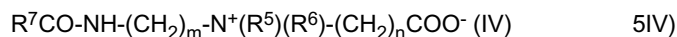


in der  $R^4$  für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^5$  für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis

4 Kohlenstoffatomen,  $R^6$  für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 1 bis 6 steht.

**[0055]** Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin,  $C_{12-14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin,  $C_{16-18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

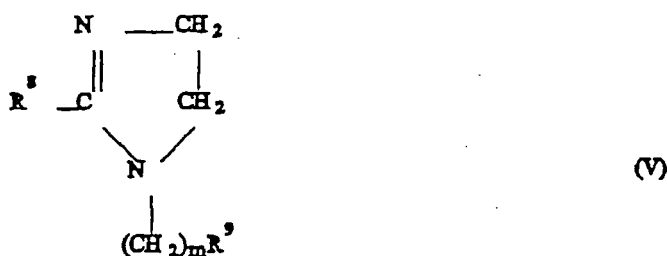
**[0056]** Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der allgemeinen Formel (IV) entsprechen,



in der  $R^7CO$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen,  $m$  für Zahlen von 1 bis 3 steht und  $R^5$ ,  $R^6$  und  $n$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

**[0057]** Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaostearinsäure, Arachinsäure, Gado-leinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N, N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von  $C_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

**[0058]** Weiterhin kommen als geeignete Ausgangsstoffe für die Im Sinne der Erfindung einzusetzenden Betaine auch Imidazoline in Betracht, die der allgemeinen Formel (V) entsprechen,



in der  $R^8$  für einen Alkylrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen,  $R^9$  für eine Hydroxygruppe, einen  $OCOR^8$ - oder  $NHCO^8$ -Rest und  $m$  für 2 oder 3 steht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar.

**[0059]** Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum  $C_{12-14}$ -Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

#### Flüssige polymere Trägerkomponente (ii)

**[0060]** Als flüssige polymere Trägerkomponente (ii) sind natürliche oder synthetische bei Raumtemperatur flüssige Polymere einsetzbar. Besonders geeignet sind flüssige Polyethylenglykole wie beispielsweise PEG 600. Dementsprechend enthält die Wirksubstanz in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein oder mehrere Polyethylenglykole.

**[0061]** Der Trägergehalt der Wirksubstanz beträgt weniger als 25 Gew.-%.

**[0062]** Als Alkoholkomponente (iii) enthält die Wirksubstanz vorzugsweise mindestens einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten primären  $C_{1-8}$ -Monoalkohol, einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten  $C_{2-6}$ -Alkylenglykol und/oder einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten  $C_{2-6}$ -Alkylenglykolmono- $C_{1-8}$ -alkylether enthält.

**[0063]** Es sind dies insbesondere die niederen Alkohole Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol und Butan-1-ol, die niederen Glykole Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol und 1,2-Butylenglykol sowie Hydroxyether wie Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonohexylether und Propylenglykolmonohexylether oder auch deren Mischungen.

**[0064]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz mindestens einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten primären  $C_{1-8}$ -Monoalkohol und einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten  $C_{2-6}$ -Alky-

lenglykolmono-C<sub>1-8</sub>-alkylether, insbesondere zusammen mit einem unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykol, z.B. Ethanol, Propylenglykolmonobutylether und 1,2-Propylenglykol. Hierbei kann es vorteilhaft sein, den Monoalkohol und den Alkylenglykolmonoalkylether in etwa gleichen Mengen im Bereich jeweils 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 17 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, einzusetzen, während die Menge an Glykol vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, zwischen 1 und 3 Gew.-% beträgt.

**[0065]** Der Alkoholgehalt der Wirksubstanz beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, äußerst bevorzugt 15 bis 30 Gew.-%, beispielsweise 20 bis 28 Gew.-%.

**[0066]** In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung enthält die Wirksubstanz die Komponenten (i), (ii) und (iii) in einem Gewichtsverhältnis von etwa 2 : 1 : 1, z. B. 1,9:1:1,1. Insbesondere kann das Gewichtsverhältnis (i.1):(i.2):(ii):(iii) bei einer Kombination von einem Aniontensid (i.1) und einem Niotensid (i.2) als Komponente (i) etwa 1:1:1:1 betragen, z. B. 0,8:1,1:1:1,1.

#### Sequestrierungsmittel

**[0067]** Darüber hinaus kann die Wirksubstanz gegebenenfalls Sequestrierungsmittel enthalten. Geeignet sind beispielsweise solche aus der Klasse der Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren. Zu den Aminopolycarbonsäuren zählen Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure sowie deren höhere Homologen. Geeignete Polyphosphonsäuren sind 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Aminotri(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und deren höhere Homologen, wie Diethylentetramintetra(methylenphosphonsäure). Die - genannten Säuren kommen üblicherweise in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere der Natrium- bzw. Kaliumsalze zur Anwendung. Bevorzugt wird Natriumnitrilotriacetat in Anteilen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf das manuelle Reinigungsmittel, eingesetzt.

**[0068]** Zu den geeigneten Sequestrierungsmitteln gehören ferner monomere Polycarbonsäuren bzw. Hydroxypolycarbonsäuren, insbesondere in Form der Alkalisalze, beispielsweise Natriumcitrat und/oder Natriumgluconat.

**[0069]** Zu den bevorzugt eingesetzten Sequestrierungsmitteln zählen homopolymere und/oder copolymere Carbonsäuren bzw. deren Alkalisalze, wobei die Natrium- oder Kaliumsalze bevorzugt sind. Besonders geeignet sind polymere Carboxylate beziehungsweise polymere Carbonsäuren, mit einem relativen Molekulargewicht ( $M_n$ ) von mindestens etwa 350, in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, beispielsweise oxidierte Polysaccharide gemäß der **WO-A 93/08251**, Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure, wie sie z.B. in der **EP-A 022 551** charakterisiert sind. Das relative Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure.

**[0070]** Besonders bevorzugte Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymere weisen ein relatives Molekulargewicht von 50000 bis 100000 auf.

**[0071]** Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

**[0072]** Als polymere Carboxylate, beziehungsweise Carbonsäuren, können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer bzw. dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Monocarbonsäure, insbesondere von der (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann ein Derivat einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkoholderivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere zwischen 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer bzw. dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzolderivaten ableitet, substituiert ist.

**[0073]** Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%



Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomeren werden Sollbruchstellen im Polymeren eingebaut, die für die Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Die eingesetzten Terpolymere lassen sich nach den bekannten und üblichen Verfahren herstellen. Bevorzugt werden auch solche Terpolymere eingesetzt, die entweder vollständig oder zumindest partiell, insbesondere zu mehr als 50 %, bezogen auf die vorhandenen Carboxylgruppen, neutralisiert sind.

**[0074]** Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise durch Polymerisation von Estern der Glykolsäure, Einführung stabiler terminaler Endgruppen und Verseifung zu dem Natrium- oder Kaliumsalzen erhalten werden. Geeignet sind ferner polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und Disproportionierung des Polymers nach Canizzaro mittels starker Alkalien erhalten werden. Sie sind im wesentlichen aus Acrylsäure-Einheiten und Vinylalkohol-Einheiten beziehungsweise Acrolein-Einheiten aufgebaut.

**[0075]** Der Anteil an organischen, carboxylgruppenhaltigen Gerüstsubstanzen in der erfindungsgemäßen Wirksubstanz kann bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, der Gehalt an Polyphosphonsäuren bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, betragen. Auch diese genannten Substanzen werden in wasserfreier Form eingesetzt.

**[0076]** Als brauchbare sequestrierende Mittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner kristalline Alkalisilikate, beispielsweise Natriumwasserglas (Modul 2), sowie feinteilige Alkalialumosilikate, insbesondere Zeolithe vom Typ NaA anzusehen. Geeignete Zeolithe weisen ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in der **DE-C 24 12 837**) auf. Ihre Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 µm bis 10 µm. Sie kommen in trockener Form zum Einsatz. Das in den Zeolithen in gebundener Form enthaltene Wasser stört im vorliegenden Falle nicht. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit den genannten Alumosilikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt, in denen M für Natrium steht, 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 **EP-A 0 164 514** beschrieben. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei β-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der **WO-A 91/08171** beschrieben ist. Brauchbare kristalline Silikate sind unter den Bezeichnungen SKS-6 (Hersteller Hoechst) und Nabion® 15 (Hersteller Rhöne-Poulenc) im Handel. Der Gehalt an anorganischen Gerüstsubstanzen am manuellen Reinigungsmittel kann bis zu etwa 80 Gew.-% oder weniger, beispielsweise 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 25 Gew.-% und insbesondere etwa 10 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% betragen.

**[0077]** Die erfindungsgemäßen manuellen Reinigungsmittel sind vorzugsweise phosphatfrei. Sofern ein Phosphatgehalt ökologisch unbedenklich ist (zum Beispiel bei einer Phosphate eliminierenden Abwasserreinigung), können auch polymere Alkaliphosphate, wie Natriumtripolyphosphat, anwesend sein. Ihr Anteil kann bis zu etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu etwa 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, betragen, wobei der Anteil der übrigen Feststoffe, zum Beispiel des Alkalisilikats und/oder Alumosilikats, entsprechend vermindert wird.

**[0078]** Weiterhin können in der Wirksubstanz als Zusatzstoffe noch untergeordnete Mengen von Farbstoffen, Parfümölen, Enzymen, Bleichmitteln, Aktivatoren, Komplexbildnern und dergleichen in Spül- und/oder Reinigungsmitteln üblichen Substanzen enthalten sein.

**[0079]** Alternativ können diese Zusatzstoffe teilweise oder vollständig, einzeln oder gemischt, ggf. in gelöster oder dispergierter Form von der erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanz getrennt mit einem wasserlöslichen oder waserdispersiblen Material umhüllt sein und so zusammen mit einer oder mehreren verschiedenen erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen ein Baukastensystem mit zwei oder mehr verschiedenen umhüllten Wirksubstanzen bilden, mit dem der Verbraucher durch entsprechende qualitative und quantitative Wahl der miteinander zu kombinierenden umhüllten Wirksubstanzen eine an den jeweiligen Anwendungszweck individuell angepaßte wäßrige Reinigungsflotte herstellen kann. Genauso kann eine für einen bestimmten Anwendungszweck zusammengestellte Kombination umhüllter Wirksubstanzen in von einer weiteren - optional wasserlöslichen - Umhüllung, beispielsweise in Form einer wasserlöslichen und/oder aufzureißenden Folie aus einem üblichen Material wie Polyvinylalkohol, Kunststoff oder Metall bzw. Materialkombinationen, zusammengefaßter Form dem Verbraucher an die Hand gegeben werden.

**[0080]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein System, enthaltend zwei oder mehr verschiedene umhüllte Wirksubstanzen, von denen es sich bei mindestens einer um eine erfindungsgemäße umhüllte Wirksubstanz handelt.

**[0081]** Ein solches System enthält vorzugsweise neben einer oder mehreren verschiedenen erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen, die sich z.B. in ihrer Tensidkomponente unterscheiden können, ein oder mehrere umhüllte Wirksubstanzen, enthaltend jeweils einen oder mehrere Zusatzstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Tenside, Sequestriermittel, Säuren (z.B. Citronensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Amidoschwefelsäure, Salzsäure, Schwefelsäure; z.B. zum Entkalken oder zur Reinigung im sanitären Bereich wie Bad oder WC), Basen (z.B. Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate wie Natriumhydroxid oder -carbonat sowie Ammoniak und Amine; z.B. zur Reinigung im Küchenbereich), Bleichmittel (z.B. Sauerstoffbleichmittel wie Peroxide, etwa Wasserstoffperoxid, oder Chlorbleichmittel wie Alkalimetallhypochlorite; z.B. für die spezielle Reinigung von bleichbaren Verschmutzungen), an-

timikrobiellen Wirkstoffe (z.B. zur hygienischen Reinigung), Pflegekomponenten (z.B. Liposome zur Hautpflege), Parfüms (z.B. für individuellen Duft und Ästhetik) und Farbstoffe (z.B. für individuelle Optik und Ästhetik).

**[0082]** Zur Unterscheidung der verschiedenen umhüllten Wirksubstanzen des Baukastensystems haben die Umhüllungen und/oder - insbesondere im Falle durchsichtiger oder -scheinender Umhüllungen - Wirksubstanzen vorzugsweise unterschiedliche Farben, wobei auch durchsichtig und durchscheinend sowie Weiß, Grautöne und Schwarz als Farben anzusehen sind, und/oder die Umhüllungen unterschiedliche Größen bzw. Rauminhalte und/oder unterschiedliche Formen.

**[0083]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wäßrigen Reinigungsflotte wird die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren von ein bis fünf erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen in 0,1 bis 10 Litern Wasser hergestellt.

**[0084]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann anstelle ein bis fünf erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen genauso mit ein bis fünf umhüllten Wirksubstanzen des erfindungsgemäßen Systems durchgeführt werden.

**[0085]** Hierbei beträgt der pH-Wert der erhaltenen wäßrigen Reinigungsflotte in der Regel zwischen etwa 5 und etwa 14.

**[0086]** So sind umhüllte Wirksubstanzen als manuelle Geschirrspülmittel (HGSM) vorzugsweise so formuliert, daß die erhaltene wäßrige Reinigungsflotte einen pH-Wert im neutralen bis leicht sauren Bereich aufweist, beispielsweise einen pH-Wert von bis zu etwa 8, insbesondere etwa 5,5 bis etwa 7,5.

**[0087]** Als Allzweckreiniger u.ä. werden die erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen vorzugsweise derart formuliert, daß die wäßrige Reinigungsflotte einen pH-Bereich von etwa 6 bis etwa 11, insbesondere von etwa 6,5 bis etwa 10,5, z.B. etwa 7 oder auch etwa 9 oder etwa 10, aufweist.

**[0088]** Zur Entfernung hartnäckiger Verschmutzungen können die umhüllten Wirksubstanzen auch im höheralkalischen Bereich formuliert werden, so daß die wäßrige Reinigungsflotte dann entsprechend einen pH-Wert von etwa 9 bis etwa 14, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 13,5, aufweisen kann.

## BEISPIELE

### Beispiel 1: Allzweckreiniger/Handgeschirrspülmittel

**[0089]** Ein Reinigungsmittel der folgenden Zusammensetzung wurde in kugelförmige elastische Gelatinehüllen mit einem Fassungsvermögen von 0,5 ml verkapselt:

19 Gew.-%	Natriumlauryl ethersulfat mit durchschnittlich 2 Ethylenoxid-Einheiten (EO)
25,2 Gew.-%	C <sub>12-14</sub> -Fettalkohol mit durchschnittlich 4 EO
9,5 Gew.-%	Ethanol
12,6 Gew.-%	Propylenglykolmonobutylether
23,0 Gew.-%	Polyethylenglykol PEG 600
1,9 Gew.-%	Propylenglykol
0,6 Gew.-%	Parfüm
8,2 Gew.-%	Wasser

**[0090]** Der pH-Wert der Zusammensetzung betrug 8,5. Die Kapseln waren sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei 40 °C über 4 Wochen lagerstabil.

### Beispiel 2: Reinigungsvermögen

**[0091]** Durch Auflösen von 1 bzw. 5 Kapseln (K.) des Beispiels 1 in 0,1, 1 bzw. 10 Liter Wasser wurden die Reinigungsflotten **E1** bis **E6** verschiedener Konzentration (Konz.) hergestellt und ihr Reinigungsvermögen im *Gardner*-Test bestimmt. Vergleichsweise wurde das Reinigungsvermögen der Reinigungsflotte **V1** eines handelsüblichen Allzweckreinigers bestimmt, die gemäß der empfohlenen Dosierung 6 ml des Reinigers in 1 Liter Wasser enthielt. **E5** hatte einen pH-Wert von 7.

**[0092]** Die Bestimmung des Reinigungsvermögens erfolgte - soweit im folgenden nicht anders angegeben - gemäß den *Qualitätsnormen für Fußbodenpflege- und -reinigungsmittel des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel e. V. (IPP)*, Frankfurt/M. (*Seifen - Öle - Fette - Wachse* **1986**, 112, 371-372) für verdünnte Produkte. Die Methode beruht darauf, daß ein mit Testschmutz behandelter weißer Schmutzträger unter definierten Bedingungen mit einem mit dem Prüfgut getränkten Schwamm gewischt und der Reinigungseffekt fotoelektrisch gegen den unbehandelten weißen Schmutzträger gemessen wird.

**[0093]** Als Wischgerät diente ein dem *Waschbarkeits- und Scheuerprüfgerät 494* der *Erichsen GmbH*, D-58675

## EP 1 133 547 B2

Hemer-Sundwig, ähnliches Gerät mit einer Führungsschiene aus Messing und einem 820 g schweren Gewichtsauflauf. Die Weißgradmessung wurde mit einem Farbdifferenz-Meßgerät *Micro-Color* der Fa. Dr. Lange, D-40549 Düsseldorf, unter Mittelwertbildung über 21 Meßwerte pro Teststreifen durchgeführt.

**[0094]** Das Reinigungsvermögen (RV) wurde jeweils in einer 3-fach-Bestimmung ermittelt und ist in der Tabelle als RV in % angegeben.

Tabelle

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	V1
<b>Konz.</b>	1 K./0,1 l	5K./0,1 l	1 K./1 l	5K./1 l	1 K./10 l	5 K./10 l	6 ml/1 l
<b>RV</b>	83	86	69	71	52	66	53

**[0095]** Hierbei ist das Reinigungsvermögen einer Flotte mit nur einer Kapsel in 10 l Wasser (**E5**) fast ebenso hoch wie das einer herkömmlichen Flotte mit 6 ml Reiniger pro Liter Wasser (**V1**). Eine Flotte mit einer Kapsel pro Liter Wasser (**E3**) zeigt bereits ein gegenüber **V1** deutlich erhöhtes Reinigungsvermögen. Gemäß **E4**, **E1** und **E2** läßt sich das Reinigungsvermögen gezielt und über die Kapselzahl leicht kontrollierbar steigern.

### Patentansprüche

1. Umhüllte Wirksubstanz für ein manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen, umfassend

A) eine wasserfreie Wirksubstanz, enthaltend

- (i) mindestens ein anionisches und mindestens ein nichtionisches Tensid und
- (ii) mindestens einen flüssigen polymeren Träger,

und

B) eine wasserlösliche oder wasserdispergierbare Umhüllung,

wobei die Wirksubstanz

- (ii) den flüssigen polymeren Träger in einer Menge, bezogen auf die Wirksubstanz, von weniger als 25 Gew.-% enthält

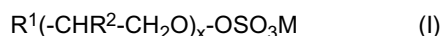
und

- (iii) mindestens einen unverzweigten oder verzweigten, acyclischen oder cyclischen, gesättigten oder ungesättigten Alkohol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer oder zwei primären, sekundären oder tertiären Hydroxygruppen sowie einer gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome -O- unterbrochenen Kohlenstoffgerüst enthält und

- (iv) frei von Glycerin ist.

2. Umhüllte Wirksubstanz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirksubstanz als Tensid (i)

a) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel I



und/oder

b) mindestens ein anionisches Tensid der allgemeinen Formel II,



worin  $R^1$  und  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander für aliphatische, lineare und/oder verzweigte  $C_{6-22}$ -Alkylreste und/oder für aromatische, gegebenenfalls mit  $C_{1-18}$ -Alkylgruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste stehen,  $R^2$  für Wasserstoff und/oder einen oder mehrere  $C_{1-4}$ -Alkylrest(e) steht, x für Zahlen von 0,1 bis 6 steht und M für Metallkationen oder Ammoniumionen steht, enthält.

3. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirksubstanz als Tensid (i) mindestens einen Fettalkoholpolyglykoether und/oder mindestens ein Alkylpolyglykosid enthält.
- 5 4. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirksubstanz als Tensid (i) mindestens ein Alkylethersulfat und mindestens einen Fettalkoholpolyglykoether enthält
5. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirksubstanz als flüssigen polymeren Träger (ii) einen oder mehrere Polyethylenglykole enthält.
- 10 6. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirksubstanz als Komponente (iii) mindestens einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten primären C<sub>1-8</sub>-Monoalkohol, einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykol und/oder einen unverzweigten, acyclischen, gesättigten C<sub>2-6</sub>-Alkylenglykolmono-C<sub>1-8</sub>-alkylether enthält.
- 15 7. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirksubstanz amphotere Tenside oder Sequestriermittel oder Zusatzstoffe oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon enthält.
8. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Umhüllung mindestens ein natürliches oder synthetisches Polymeres enthält.
- 20 9. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Umhüllung Gelatine enthält.
10. Umhüllte Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Umhüllung einen Rauminhalt von 0,1 bis 30 ml aufweist.
- 25 11. Verwendung einer umhüllten Wirksubstanz nach einem der vorstehenden Ansprüche als manuelles Reinigungsmittel für harte Oberflächen.
- 30 12. Verfahren zur manuellen Reinigung einer harten Oberfläche mit einer wäßrigen Reinigungsflotte, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren mindestens einer umhüllten Wirksubstanz nach einem der Ansprüche 1 bis 10 in Wasser hergestellt wird.
- 35 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reinigungsflotte durch Auflösen bzw. Dispergieren von ein bis fünf umhüllten Wirksubstanzen in 0,1 bis 10 Litern Wasser hergestellt wird.
14. System, enthaltend zwei oder mehr verschiedene umhüllte Wirksubstanzen, von denen es sich bei mindestens einer um eine umhüllte Wirksubstanz nach einem der Ansprüche 1 bis 10 handelt.
- 40 15. System nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** es neben einer oder mehreren verschiedenen erfindungsgemäßen umhüllten Wirksubstanzen ein oder mehrere umhüllte Wirksubstanzen, enthaltend jeweils einen oder mehrere Zusatzstoffe, enthält.

## 45 Claims

1. An encapsulated active substance for a manual cleaning composition for hard surfaces comprising
  - 50 a) a substantially water-free active substance containing
    - (i) at least one anionic and at least one nonionic surfactant and
    - (ii) at least one liquid polymeric carrierand
  - 55 b) a water-soluble or water-dispersible capsule, the active substance
    - (ii) containing the liquid polymeric carrier in a quantity, based on the active substance, of less than 25% by weight

and

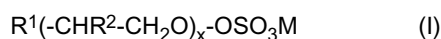
(iii) containing at least one unbranched or branched, acyclic or cyclic, saturated or unsaturated alcohol containing 1 to 10 carbon atoms and one or two primary, secondary or tertiary hydroxyl groups and a carbon chain optionally interrupted by one or more oxygen atoms - O -

and

(iv) being free from glycerol.

2. An encapsulated active substance as claimed in claim 1, **characterized in that** the active substance contains

a) at least one anionic surfactant corresponding to general formula (I):



and/or

b) at least one anionic surfactant corresponding to general formula II:



in which  $R^1$  and  $R^3$  independently of one another represent aliphatic, linear and/or branched  $C_{6-22}$  alkyl groups and/or aromatic, optionally  $C_{1-18}$ -alkyl-substituted hydrocarbon radicals,  $R^2$  stands for hydrogen and/or one or more  $C_{1-4}$  alkyl groups,  $x$  is a number of 0.1 to 6 and  $M$  stands for metal cations or ammonium ions as surfactant (i).

3. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the active substance contains at least one fatty alcohol polyglycol ether and/or at least one alkyl polyglycoside as surfactant (i).

4. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the active substance contains at least one alkyl ether sulfate and at least one fatty alcohol polyglycol ether as surfactant (i).

5. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the active substance contains one or more polyethylene glycols as liquid polymeric carrier (ii).

6. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the active substance contains at least one unbranched, acyclic, saturated primary  $C_{1-8}$  monoalcohol, one unbranched, acyclic, saturated  $C_{2-6}$  alkylene glycol and/or one unbranched, acyclic saturated  $C_{2-6}$  alkylene glycol mono- $C_{1-8}$ -alkyl ether as component (iii).

7. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the active substance contains amphoteric surfactants or sequestering agents or additives or a mixture of two or more thereof.

8. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the capsule contains at least one natural or synthetic polymer.

9. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the capsule contains gelatine.

10. An encapsulated active substance as claimed in any of the preceding claims, **characterized in that** the capsule has a volume of 0.1 to 30 ml.

11. The use of the encapsulated active substance claimed in any of the preceding claims as a manual cleaning composition for hard surfaces.

12. A process for the manual cleaning of a hard surface with a water-based cleaning liquor, **characterized in that** the cleaning liquor is prepared by dissolving or dispersing at least one encapsulated active substance as claimed in any of claims 1 to 10 in water.

13. A process as claimed in claim 12, **characterized in that** the cleaning liquor is prepared by dissolving or dispersing

one to five encapsulated active substances in 0.1 to 10 liters of water.

14. A system containing two or more different encapsulated active substances of which at least one is an encapsulated active substance as claimed in any of claims 1 to 10.

15. A system as claimed in claim 14, **characterized in that**, besides one or more different encapsulated active substances according to the invention, it contains one or more encapsulated active substances each containing one or more additives.

## Revendications

1. Substance active enrobée pour un produit de nettoyage manuel pour les surfaces dures comprenant

a) une substance active anhydre, contenant

- (i) au moins un tensioactif anionique et au moins un tensioactif non ionique et
- (ii) au moins un support polymère liquide,

et

b) un enrobage soluble ou dispersible dans l'eau, auquel cas la substance active

- (ii) contient le support polymère dans une proportion inférieure à 25% en poids (par rapport à la substance active)

et

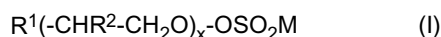
- (iii) contient au moins un alcool linéaire ou ramifié, acyclique ou cyclique, saturé ou insaturé, comportant 1 à 10 atomes de carbone et un ou deux groupes hydroxyle primaires, secondaires ou tertiaires ainsi qu'un squelette carboné interrompu éventuellement par un ou plusieurs atomes d'oxygène - O -

et

- (iv) et est exempte de glycérine.

2. Substance active enrobée selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la substance active contient comme tensioactif (i)

a) au moins un tensioactif anionique de la formule générale I



et/ou

b) au moins un tensioactif anionique de la formule générale II



dans lesquelles  $R^1$  et  $R^3$  représentent chacun indépendamment de l'autre un radical alkyle en  $C_{6-22}$  aliphatique, linéaire et/ou ramifié et/ou un radical hydrocarboné aromatique, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_{1-18}$ ,  $R^2$  correspond à l'hydrogène et/ou à un ou plusieurs radicaux alkyle en  $C_{1-14}$ ,  $x$  est égal à un nombre de 0,1 à 6 et  $M$  est un cation de métal ou un ion d'ammonium.

3. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** la substance active contient comme tensioactif (i), au moins un polyglycoléther d'alcool gras et/ou au moins un alkylpolyglycoside.

4. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** la substance active contient comme tensioactif (i), au moins un alkyléthersulfate et au moins un polyglycoléther d'alcool gras.

5. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** la substance active contient comme support polymère liquide (ii), un ou plusieurs polyéthylèneglycols.

6. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** la substance active contient comme composant (iii), au moins un monoalcool primaire en C<sub>1-8</sub> linéaire, acyclique, saturé, un alkylène-glycol en C<sub>2-5</sub> linéaire, acyclique, saturé et/ou un alkylène glycol en C<sub>2-6</sub>-monoalkyléther en C<sub>1-8</sub> linéaire, acyclique, saturé.
7. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** la substance active contient des tensioactifs amphotères ou des séquestrants ou des additifs ou un mélange de deux ou de plus de deux de ceux-ci.
8. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** l'enrobage contient au moins un polymère naturel ou synthétique.
9. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** l'enrobage contient de la gélatine.
10. Substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent, **caractérisée en ce que** l'enrobage possède une capacité de 0,1 à 30 ml.
11. Utilisation d'une substance active enrobée selon une des revendications qui précèdent comme produit de nettoyage manuel pour les surfaces dures.
12. Procédé de nettoyage manuel d'une surface dure avec un bain de nettoyage aqueux, **caractérisé en ce que** le bain de nettoyage est préparé en dissolvant ou en dispersant au moins une substance active enrobée selon une des revendications 1 à 10 qui précèdent.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le bain de nettoyage est préparé en dissolvant ou en dispersant une à cinq substances actives enrobées dans 0,1 à 10 litres d'eau.
14. Système contenant deux ou plus de deux substances actives enrobées différentes, dont une au moins est une substance active enrobée selon une des revendications 1 à 10.
15. Système selon la revendication 14, **caractérisé en ce qu'il** contient non seulement une ou plusieurs substances actives enrobées différentes conformes à l'invention, mais également une ou plusieurs substances actives enrobées contenant chacune un ou plusieurs additifs.