



(11) **EP 1 794 277 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
21.03.2018 Patentblatt 2018/12
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
03.10.2012 Patentblatt 2012/40
- (21) Anmeldenummer: **05782788.3**
- (22) Anmeldetag: **25.08.2005**
- (51) Int Cl.:
C11D 17/00 (2006.01) C11D 3/386 (2006.01)
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2005/009155
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2006/034758 (06.04.2006 Gazette 2006/14)

(54) **WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL MIT IMMOBILISIERTEN AKTIVEN INHALTSSTOFFEN**
WASHING AND CLEANING PRODUCTS COMPRISING IMMOBILIZED ACTIVE INGREDIENTS
AGENT DE LAVAGE ET DE NETTOYAGE COMPRENANT DES SUBSTANCES ACTIVES
IMMOBILISEES

- | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| <p>(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR</p> <p>(30) Priorität: 29.09.2004 DE 102004047097</p> <p>(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.2007 Patentblatt 2007/24</p> <p>(73) Patentinhaber: Henkel AG & Co. KGaA 40589 Düsseldorf (DE)</p> <p>(72) Erfinder:
• ORLICH, Bernhard 40545 Düsseldorf (DE)
• RICHTER, Bernd 42799 Leichlingen (DE)
• PLANTENBERG, Thomas 40822 Mettmann (DE)</p> | <p>(56) Entgegenhaltungen:</p> <table border="0"><tr><td>EP-A1- 1 064 913</td><td>WO-A1-01/23513</td></tr><tr><td>WO-A1-97/01629</td><td>WO-A1-97/24177</td></tr><tr><td>WO-A1-97/24497</td><td>WO-A1-99/23613</td></tr><tr><td>WO-A1-2006/034758</td><td>WO-A2-01/74980</td></tr><tr><td>WO-A2-03/014358</td><td>DE-A1- 2 937 012</td></tr><tr><td>DE-A1- 10 205 872</td><td>DE-A1-102004 047 097</td></tr><tr><td>GB-A- 1 390 503</td><td>JP-A- H01 281 085</td></tr><tr><td>US-A- 5 385 958</td><td>US-A- 5 846 927</td></tr><tr><td>US-A1- 2003 045 446</td><td>US-B1- 6 225 372</td></tr><tr><td>US-B1- 6 242 405</td><td></td></tr></table> <p>• KRAJEWSKA BARBARA: "Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review", ENZYME AND MICROBIAL TECHNOLOGY, STONEHAM, MA, US LNKD- DOI:10.1016/J.ENZMICTEC.2003.12.013, vol. 35, no. 2-3, 5 August 2004 (2004-08-05), pages 126-139, XP002444046, ISSN: 0141-0229</p> | EP-A1- 1 064 913 | WO-A1-01/23513 | WO-A1-97/01629 | WO-A1-97/24177 | WO-A1-97/24497 | WO-A1-99/23613 | WO-A1-2006/034758 | WO-A2-01/74980 | WO-A2-03/014358 | DE-A1- 2 937 012 | DE-A1- 10 205 872 | DE-A1-102004 047 097 | GB-A- 1 390 503 | JP-A- H01 281 085 | US-A- 5 385 958 | US-A- 5 846 927 | US-A1- 2003 045 446 | US-B1- 6 225 372 | US-B1- 6 242 405 | |
| EP-A1- 1 064 913 | WO-A1-01/23513 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| WO-A1-97/01629 | WO-A1-97/24177 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| WO-A1-97/24497 | WO-A1-99/23613 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| WO-A1-2006/034758 | WO-A2-01/74980 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| WO-A2-03/014358 | DE-A1- 2 937 012 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DE-A1- 10 205 872 | DE-A1-102004 047 097 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| GB-A- 1 390 503 | JP-A- H01 281 085 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| US-A- 5 385 958 | US-A- 5 846 927 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| US-A1- 2003 045 446 | US-B1- 6 225 372 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| US-B1- 6 242 405 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 794 277 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung eines wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels sowie dessen Verwendung.

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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 zugesetzt 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.

[0005] Ein Konzept zur Einarbeitung empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler sowie flüchtiger Inhaltsstoffe besteht im Einsatz von Kapseln, in denen diese Inhaltsstoffe eingeschlossen sind. Bei Kapseln werden zwei Typen unterschieden. Einerseits gibt es Kapseln mit Kern-Hülle-Struktur, bei denen der Inhaltsstoff von einer Wand oder Barriere umgeben ist. Andererseits gibt es Kapseln, bei denen der Inhaltsstoff in einer Matrix aus einem matrix-bildenden Material verteilt ist. Solche Kapseln werden auch als "Speckles" bezeichnet.

[0006] Die EP 0 266 796 A1 beschreibt eine wasserlösliche Mikrokapsel enthaltend Enzyme, die stabil in einer konzentrierten wässrigen, tensidhaltigen Lösung suspendiert werden kann und die sich bei Verdünnung mit Wasser auflöst. Die wasserlösliche Mikrokapsel weist eine Beschichtung aus Polyvinylalkohol auf.

[0007] Die GB 1 390 503 A offenbart wässrige Flüssigwaschmittel enthaltend Kapseln, die in dem Flüssigwaschmittel unlöslich sind, aber ihren eingeschlossenen Inhalt frei setzen, sobald die Ionenstärke bei Verdünnung mit Wasser sinkt. Die Kapsel weist vorzugsweise eine wasserlösliche Umhüllung aus Celluloseether, Polyacrylat, Polyvinylalkohol oder Polyethylenoxid auf.

[0008] Auch die GB 1 461 776 A beschreibt wässrige Flüssigwaschmittel enthaltend Kapseln, die sich bei Verdünnung mit Wasser auflösen. Die Kapseln enthalten entweder gehärtetes Carrageenan oder ein modifiziertes Pektin und ein in Wasser dispergierbares Pigment.

[0009] Die WO 97/14780 beschreibt verkapselte Bleichmittel, die eine Beschichtung aus einem gelierten Polymer-Material enthalten. Das gelierte Polymer-Material ist vorzugsweise ein Alginat.

[0010] Die WO 97/24178 beschreibt Partikel mit einer polymeren Matrix, welche Enzyme oder andere waschaktive Mittel enthält, wobei die Matrix aus einem Copolymer gebildet wird. Die Matrix schwillt bei Kontakt mit Waschwasser an und erlaubt so die Freisetzung der aktiven Inhaltsstoffe. Vorzugsweise weisen die Partikel zusätzlich eine Umhüllung aus einem polymeren Material auf.

[0011] In der US 6,226,372 B1 werden Kapseln beschrieben, die jeweils einen hydrophilen Kern, der ein Enzym und ein Polymer umfasst, und eine Hülle, die mittels einer Grenzflächenpolymerisation hergestellt wurde, aufweisen.

[0012] Die US 6,242,406 B1 beschreibt Kern-Hülle-Kapseln, bei denen im Kern eine flüssige Detergensphase, ein Enzym und ein Polymer vorhanden sind. Die Hülle, welche aus einem Kondensationspolymer gebildet ist, ist für Wasser und niedermolekulare Verbindungen durchlässig.

[0013] Die DE 10205872 A1 beschreibt eine Mikrokapsel zum Immobilisieren von Feststoffen, Flüssigkeiten und/oder Gasen, welche eine Kern-Hülle-Struktur aufweist. Im Inneren der Kapsel verhindert eine Phasengrenze aus zwei miteinander nicht mischbaren Substanzen eine Diffusion eines aktiven Inhaltsstoffes.

[0014] In der EP 1 149 149 A1 wird eine Reinigungsmittelzusammensetzung offenbart, die einen matrix-verkapselten, aktiven Inhaltsstoff umfasst. Die Matrix der Kapseln enthält ein hydratisiertes anionisches Gum und der verkapselte aktive Inhaltsstoff ist vorzugsweise ein Duftstoff.

[0015] Nachteilig bei einer solchen Kapsel ist, dass der aktive Inhaltsstoff ausreichend groß, also ein hohes Molekulargewicht aufweisen, muss, damit der aktive Inhaltsstoff nicht aus der Kapsel in die umgebende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung diffundiert (sogenanntes ausbluten). Insbesondere kleine Moleküle können so in die Reinigungsflüssigkeit gelangen und dort unerwünschten Verfärbungen, Agglomerationen, Geruchsproblemen und Zerstörung von waschaktiven Wirkstoffen hervorrufen bzw. selbst zerstört werden.

[0016] Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Wasch- und Reinigungsmittel mit Kapseln mit wenigstens einem darin enthaltenen aktiven Inhaltsstoff aus der Gruppe der Enzyme bereitzustellen, wobei der aktive Inhaltsstoff effektiv in der Kapsel immobilisiert ist.

[0017] 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 wenigstens eine Kapsel enthält, die Kapsel einen aktiven Inhaltsstoff in einer Matrix umfasst und der aktive Inhaltsstoff durch Anbindung an ein Substrat, welches spezifisch für den aktiven Inhaltsstoff ist, immobilisiert ist, und der aktive Inhaltsstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Enzyme und dass die Matrix aus einem Material ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carrageenan, Alginat und Gellan Gum.

[0018] Durch Anbindung an ein Substrat wird die Größe und auch das Molekulargewicht des aktiven Inhaltsstoffes vergrößert und so ein Ausbluten bzw. herausdiffundieren des aktiven Inhaltsstoffes aus der Kapsel in die umgebende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung verhindert bzw. deutlich minimiert.

[0019] Durch Einsatz eines Substrats, welches spezifisch für den aktiven Inhaltsstoff ist, wird ein aktiver Inhaltsstoff gezielt und effektiv immobilisiert.

[0020] Enzyme können leicht aus den Kapseln in die umgebende Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung gelangen. Dort können die Enzyme beispielsweise durch vorhandene Bleichmittel zerstört werden und stehen dann beim eigentlichen Waschprozess nicht mehr oder deutlich verringerter Konzentration zur Verfügung. Dies wirkt sich negativ auf die Wasch- und Reinigungsleistung aus.

[0021] Es ist insbesondere bevorzugt, dass das Enzym einen Enzym-Substrat-Komplex mit dem Substrat ausbildet.

[0022] Enzym-Substrat-Komplexe sind besonders stabil und bilden sich sehr spezifisch. Durch Ausbildung eines solchen Enzym-Substrat-Komplexes kann gezielt und effektiv ein bestimmtes Enzym als aktiver Inhaltsstoff in einer Kapsel immobilisiert werden.

[0023] Vorteilhaft ist das Enzym ausgewählt aus der Gruppe der Cellulasen, der Proteasen, der Amylasen, und der Lipasen.

[0024] Insbesondere diese Enzyme liefern einen unverzichtbaren Beitrag zur Wasch- und Reinigungsleistung. Cellulasen bauen beispielsweise kohlenhydrathaltige Verunreinigungen ab, während die Proteasen die Fähigkeit zum Abbau von proteinhaltigen Verunreinigungen oder die Lipasen fettsplattende Aktivität aufweisen. Die Amylasen zeigen Aktivität beim Abbau von Stärke, Glykogen und/oder Dextrin. Die Immobilisierung und somit Stabilisierung von einem oder mehr empfindlichen Enzymen in Kapseln ist deshalb besonders vorteilhaft.

[0025] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass das Enzym eine Cellulase und das Substrat Cellulose ist.

[0026] Die Cellulase ist ein besonders wichtiges Enzym in Wasch- und Reinigungsmitteln, da sie neben dem Abbau von kohlenhydrathaltigen Verunreinigungen noch einen wichtigen Beitrag zur Sekundärwaschleistung leistet, da sie einen Antiredepositionseffekt sowie glättende und farbauffrischende Wirkung an Textilien aufweist. Das Substrat Cellulose ist spezifisch für die Cellulasen und bewirkt somit eine effektive Immobilisierung und Stabilisierung der im Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzten Cellulasen.

[0027] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Kapsel zusätzlich wenigstens eine Mikrohohlkugeln.

[0028] Mikrohohlkugeln weisen einen Durchmesser von 2 bis zu 500 μm , insbesondere von 5 bis 20 μm , und ein spezifisches Gewicht von weniger als 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ auf. Durch Einarbeitung von einer oder mehr Mikrohohlkugeln in die jeweiligen Kapseln kann die Dichte der Kapseln der Dichte der umgebenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung angepasst werden und so ein unerwünschtes Absetzen oder Aufschwimmen (Aufrahmen) der Kapseln verhindert werden.

Carrageenan, Alginat und Gellan Gum können besonders gut mit Kationen zu vernetzten unlöslichen Gelen vernetzt werden. Durch Eintropfen von Lösungen dieser Materialien in Kationen-haltige Lösungen können auf einfache Weise kugelförmige Kapseln enthaltend eine Matrix hergestellt werden.

[0029] Es kann bevorzugt sein, dass die Kapsel zusätzlich einen Füllstoff enthält. Dieser ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Kieselsäuren und der Aluminiumsilikate.

[0030] Durch Einbau von Füllstoffen in die Kapsel wird die Matrix verstärkt und so besonders robuste Kapseln erhalten. Zusätzlich können die Füllstoffe, insbesondere die Kieselsäuren, beim eigentlichen Waschprozess die Löslichkeit der Kapseln verbessern.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Wasch- und Reinigungsmittel dispergierte Kapseln, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung 0,01 bis 10.000 μm beträgt.

[0032] Es wird auch ein Verfahren zur Herstellung eines wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, und wenigstens eine Kapsel, wobei die Kapsel einen aktiven Inhaltsstoff in einer Matrix umfasst, beansprucht, bei dem der aktive Inhaltsstoff an ein Substrat, welches spezifisch für den aktiven Inhaltsstoff ist, gebunden wird, und der aktive Inhaltsstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Enzyme und die Matrix aus einem Material ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carrageenan, Alginat und Gellan Gum.

[0033] Die Erfindung beansprucht auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittels zum Reinigen von textilen Flächegebilden.

[0034] Im Folgenden werden die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel, unter anderem anhand von Beispielen, eingehend beschrieben.

[0035] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthalten als eine zwingende Komponente mindestens eine Kapsel umfassend einen aktiven Inhaltsstoff in einer Matrix, wobei der aktive Inhaltsstoff durch Anbindung an ein Substrat immobilisiert ist.

[0036] Die Matrix der Kapsel umfasst Carrageenan, Alginat oder Gellan Gum. Diese Materialien können mit Hilfe von mono- oder polyvalenten Kationen zu unlöslichen Gelen vernetzt werden.

[0037] Alginat ist ein natürlich vorkommendes Salz der Alginsäure und kommt in allen Braunalgen (Phaeophyceae) als Zellwandbestandteil vor. Alginat sind saure, Carboxy-Gruppen enthaltende Polysaccharide mit einem relativen Molekulargewicht M_R von ca. 200.000, bestehend aus D-Mannuronsäure und L-Guluronsäure in unterschiedlichen Verhältnissen, welche mit 1,4-glykosidischen Bindungen verknüpft sind. Die Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Magnesiumalginat sind wasserlöslich. Die Viskosität von Alginat-Lösungen hängt u.a. von der Molmasse und vom Gegenion ab. Calciumalginat bilden z.B. bei bestimmten Mengenverhältnissen thermoirreversible Gele. Natriumalginat ergeben sehr viskose Lösungen mit Wasser und können durch Wechselwirkung mit di- oder trivalenten Metallionen wie Ca^{2+} vernetzt werden. Inhaltsstoffe, die auch in der wässrigen Natriumalginatlösung enthalten sind, werden so in einer Alginatmatrix eingeschlossen.

[0038] Carrageenan ist ein Extrakt aus den zu den Florideen zählenden Rotalgen (*Chondrus crispus* u. *Gigartina stellata*). In Gegenwart von K^+ -Ionen oder Ca^{2+} -Ionen vernetzt Carrageenan.

[0039] Gellan Gum ist ein unverzweigtes anionisches mikrobielles Heteroexopolysaccharid mit einer tetrasaccharidischen Grundeinheit, bestehend aus den Monomeren Glucose, Glucuronsäure und Rhamnose, wobei etwa jede Grundeinheit mit einem L-Glycerat und jede zweite Grundeinheit mit einem Acetat verestert ist. Gellan Gum vernetzt in Gegenwart von K^+ -Ionen, Na^+ -Ionen, Ca^{2+} -Ionen oder Mg^{2+} -Ionen. Von den genannten Materialien für die Matrix ist Alginat bevorzugt.

[0040] Die Menge an aktivem Inhaltsstoff in der wässrigen Alginat-Lösung beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 und 40 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%.

[0041] Vorzugsweise weisen die als Substrat verwendeten Verbindungen ein hohes Molekulargewicht auf. Das Substrat ist spezifisch für den aktiven Inhaltsstoff. Es kann bevorzugt sein, dass ein Enzym-Substrat-Komplex gebildet wird. Bei Verkapselung einer Cellulase kann beispielsweise Cellulose als Substrat verwendet werden. Wird eine Protease verkapselt, wird geeigneterweise ein Protein als Substrat eingesetzt. Soll eine Lipase als aktiver Inhaltsstoff in einer Kapsel vorhanden sein, kann diese beispielsweise an ein langkettiges Triglycerid als Substrat gebunden sein.

[0042] Die Menge an Substrat in der wässrigen Alginat-Lösung beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 2 Gew.-%.

[0043] Die Kapseln können zusätzlich Mikrohohlkugeln enthalten. Mikrohohlkugeln sind Teilchen mit einem Durchmesser von 2 bis zu 500 μm , insbesondere von 5 bis 20 μm , und einem spezifischen Gewicht von weniger als $1 g \cdot cm^{-3}$. Zweckmäßigerweise sind die Mikrohohlkugeln rund und glatt. Die Mikrohohlkugeln können aus anorganischem Material wie Wasserglas, Aluminiumsilikat, Borsilikatglas, Sodakalkglas oder einer Keramik oder aus organischen Polymeren wie zum Beispiel Homo- oder Copolymere von Styrol, Acrylnitril und Vinylidenchlorid. Geeignete Mikrohohlkugeln sind im Handel beispielsweise unter den Namen Fillite® (ex Trelleborg Fillite), Expancel® (ex Akzo Nobel), Scotchlite® (ex 3M), Dualite® (ex Sovereign Specialty Chemicals), Spherical® (ex Potters Industries), Zeeospheres® (ex 3M), Q-Cel® (ex PQ Corporation) oder Extendspheres® (ex PQ Corporation) erhältlich. Weitere geeignete Mikrohohlkugeln werden unter der Produktbezeichnung E-Spheres von der Firma OMEGA MINERALS angeboten. E-Spheres sind weiße, keramische Mikrohohlkugeln, die in unterschiedlichen Korngrößen, Korngrößenverteilungen, Schüttgewichten und Schüttvolumen angeboten werden. Viele der genannten Mikrohohlkugeln sind chemisch inert und werden nach Zerstörung der Kapsel in der Waschflotte dispergiert und mit dieser dann entfernt.

[0044] Wie oben bereits erwähnt kann durch Einbau von Mikrohohlkugeln die Dichte der Kapseln variiert bzw. eingestellt werden. Die Menge an Mikrohohlkugeln in einer Kapsel hängt von der gewünschten Dichte der Kapsel ab. Es ist aber bevorzugt, dass die Menge an Mikrohohlkugeln in der wässrigen Alginat-Lösung vorzugsweise zwischen 0 und 10 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 2 und 4 Gew.-% beträgt.

[0045] Die Kapseln weiterhin können auch Füllstoffe, wie vorzugsweise Kieselsäuren oder Aluminiumsilikate, insbesondere Zeolithe, enthalten. Zum Einbau dieser Füllstoffe werden die entsprechenden Materialien mit in die Alginat-Lösung gegeben. Kieselsäuren, die sich als Füllstoffe eignen sind im Handel erhältlich unter den Namen Aerosil® oder Sipernat® (beide ex Degussa). Weitere geeignete Füllstoffe sind Aluminiumsilikate und insbesondere Zeolithe. Eingesetzt werden können Zeolith A, Zeolith P, Zeolith X oder Mischungen daraus. Geeignete Zeolithe umfassen beispielsweise Handelsprodukte wie Wessalith® (ex Degussa), Zeolith MAP® (ex Crosfield) oder VEGOBOND AX® (ex SASOL).

[0046] Die Menge an Füllstoff in der wässrigen Alginat-Lösung beträgt vorzugsweise zwischen 0 und 20 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 2 und 10 Gew.-%.

[0047] Die Füllstoffe verleihen den Kapseln einerseits eine robuste Struktur und wirken sich so positiv auf die Stabilität der Kapseln aus. Zusätzlich können die Füllstoffe, insbesondere die Kieselsäuren, beim eigentlichen Waschprozess die Löslichkeit der Kapseln verbessern.

[0048] Die Kapseln 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 μm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 10.000 μm liegen. Bevorzugt sind sichtbare Mikrokapseln mit einem Durchmesser im Bereich von 100 μm bis 7.000 μm , insbesondere von 400 μm bis 5.000 μm .

[0049] Aus ästhetischen Gründen kann es wünschenswert sein, dass die Kapsel gefärbt sind. Dazu kann die Kapsel ein oder mehr färbende Mittel wie ein Pigment oder einen Farbstoff enthalten. Es kann auch bevorzugt sein, dass die Kapsel ein Konservierungsmittel enthält.

[0050] Zur Herstellung Alginat-basierter Kapseln wird vorzugsweise eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden aktiven Inhaltsstoff bzw. die einzuschließenden aktiven Inhaltsstoff und das Substrat sowie gegebenenfalls weitere Komponenten wie Füllstoff(e), Mikrohohlkugeln, Konservierungsmittel und färbende Mittel enthält, vertropft und anschließend in einem Ca^{2+} -Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet. Es ist ganz besonders bevorzugt, dass zunächst der bzw. die aktiven Inhaltsstoffe und das jeweilige Substrat miteinander in Kontakt gebracht werden, bevor die wässrige Alginat-Lösung hergestellt wird, so dass gewährleistet ist, dass der aktive Inhaltsstoff an das Substrat gebunden ist.

[0051] Die Herstellung der Alginat-Kapseln kann beispielsweise mittels einer Vertropfungsanlage der Firma Rieter Automatik GmbH erfolgen. Dabei erfolgt die Vertropfung der wässrigen Alginat-Lösung, die den einzuschließenden aktiven Inhaltsstoff und das Substrat sowie gegebenenfalls Füllstoff(e), Mikrohohlkugeln, Konservierungsmittel und färbende Mittel enthält, durch Aufprägen einer Schwingung, die mit Hilfe einer oszillierenden Membran erzeugt. Der Tropfenabriss erfolgt durch die erhöhte Scherwirkung beim Zurückschwingen der Membran. Die Vertropfung selbst kann beispielsweise durch eine Einzeldüse oder durch eine Düsenplatte mit 10 bis 500, vorzugsweise 50 bis 100 Öffnungen erfolgen. Die Düsen weisen vorzugsweise Öffnungen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,3 bis 0,8 mm auf. Grundsätzlich kann die Vertropfung in ein Fällbad erfolgen, welches als Rührbehälter oder Kessel ausgelegt ist. Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass sich Kapseln treffen und miteinander verkleben. Weiterhin können während des Rührens Kapseln und der eingeschlossene aktive Inhaltsstoff wieder zerstört werden, da der Rührvorgang durch Eintrag von Energie auch zu einem unerwünschten Temperaturanstieg führt. Diese Nachteile können vermieden werden, wenn das Fällbad wie eine Art Strömungskanal ausgebildet ist. Die Vertropfung erfolgt in eine gleichförmige Strömung, die die Tropfen so schnell aus der Eintropfzone wegfördert, dass sie nicht von nachfolgenden Tropfen getroffen werden und verkleben können. Solange die Kapseln noch nicht völlig ausgehärtet sind, schwimmen sie auf; mit fortschreitender Aushärtung sedimentieren sie.

[0052] Als alternative Herstellungsverfahren können auch andere Vertropfungsanlagen verwendet werden, welche sich durch unterschiedliche Tropfenbildungstechnologien unterscheiden. Beispielhaft seien hier Anlagen der Firma Gouda, der Firma Cavis oder der Firma GeniaLab genannt.

[0053] Die Menge an Alginat in der wässrigen Alginat-Lösung beträgt vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 3 Gew.-%. Vorzugsweise wird Natriumalginat eingesetzt.

[0054] Es kann vorteilhaft sein, dass die Alginat-basierten Kapseln anschließend mit Wasser gewaschen und dann in einer wässrigen Lösung mit einem Komplexbildner, wie beispielsweise Dequest, gewaschen werden, um freie Ca^{2+} -Ionen, welche unerwünschte Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, z.B. den Fettsäureseifen, eingehen können, auszuwaschen. Anschließend werden die Alginat-basierten Kapseln noch mal mit Wasser gewaschen, um überschüssigen Komplexbildner zu entfernen.

[0055] Die Kapseln können vor der Verwendung in einem Wasch- und Reinigungsmittel getrocknet werden, bevorzugt werden sie aber feucht eingesetzt.

[0056] Die Freisetzung des aktiven Inhaltsstoff aus den Kapseln erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Mittel durch Zerstörung der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel gleiche oder verschiedene Kapseln in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 8 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0057] Neben den Kapseln 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 Gesamttensidgehalt 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.

[0058] 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 C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-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 Niotenside 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.

[0059] 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.

[0060] 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 Fettsäurealkylester, 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.

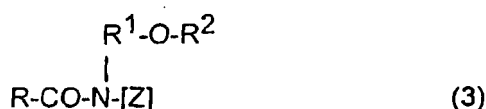
[0061] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0062] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (2),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ 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.

[0063] 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, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-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.

[0064] [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 beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäurem-

ethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0065] 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.

[0066] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -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_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0067] Weitere geeignete Anionenside 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.

[0068] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C_{12-18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbesten 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 besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12-16} -Alkylsulfate und C_{12-15} -Alkylsulfate sowie C_{14-15} -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® erhalten werden können, sind geeignete Anionenside.

[0069] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -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.

[0070] Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -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)yl-bernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0071] 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.

[0072] 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.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] Zusätzlich zu den Kapseln 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 Kapseln und zu den Tensid(en) einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Duftstoffe, Parfümträger, Fluores-

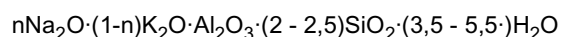
zenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schaum-inhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel sowie UV-Absorber.

[0076] 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.

[0077] 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 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 internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

[0078] 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.

[0079] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (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® vertrieben wird und durch die Formel



$$n = 0,90 - 1,0$$

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_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C_{12} - C_{14} -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.

[0080] 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.

[0081] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Dipiperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

[0082] 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 Tetraacetylthylen-diamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbon-säureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylen-glykoldiacetat und 2, 5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

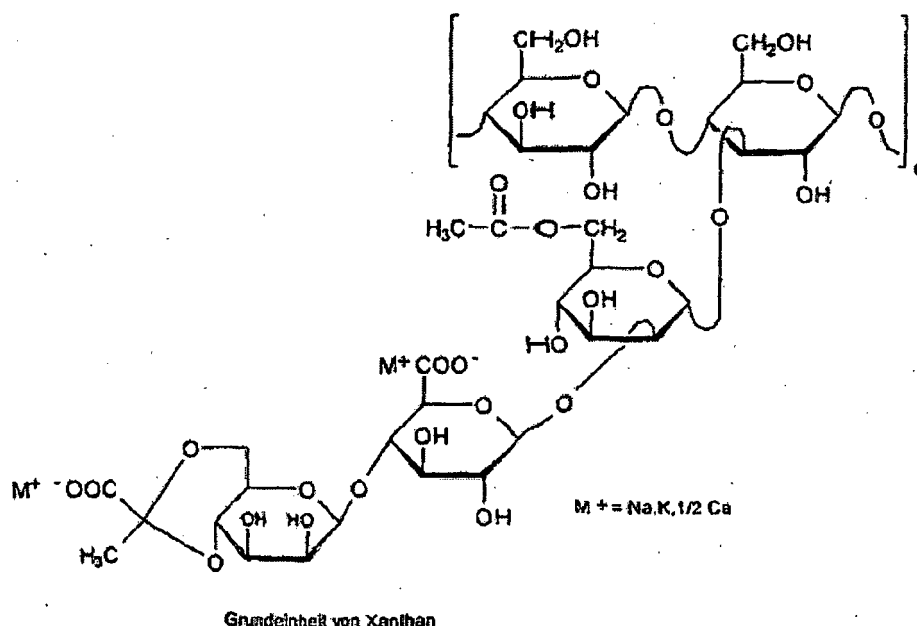
[0083] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie 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.

[0084] Das flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthält bevorzugt ein Verdickungsmittel. Das Verdickungsmittel kann beispielsweise einen Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Gellan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum, Johannisbrotkernmehl, Agar-Agar, Tragant, Gummi arabicum, Pektine, Polyosen, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein umfassen. Aber auch abgewandelte Naturstoffe wie modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt, können als Verdickungsmittel eingesetzt werden.

[0085] 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 C₁₋₄-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 (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego® Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (vernetzt), Acusol 810, Acusol 820, 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 C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-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 hydrophobisierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473).

[0086] 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 β-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.

[0087] Xanthan Gum lässt sich durch folgende Formel (1) beschreiben:



[0088] 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.

[0089] Bevorzugte wässrige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten bezogen auf das gesamte Mittel 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% Verdickungsmittel.

[0090] Die wässrige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthält Enzyme in verkapselter Form und kann sie auch direkt in der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung enthalten.

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 α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Gellobiasen 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.

[0091] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate direkt in der Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2,5 Gew.-% betragen.

[0092] 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 MgCl₂ in den Mitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0093] Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanalamine 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, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Di-propylenglykolmonomethyl- 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.

[0094] 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.

[0095] 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.

[0096] 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.

[0097] 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 (Flavonsäuren), 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.

[0098] Vergraugungsinhibitoren 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.

[0099] 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, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0100] 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.

[0101] 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, Phosphate und Phosphonate.

[0102] 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.

[0103] 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 Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate 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.

[0104] 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 Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

[0105] 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 Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

[0106] 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), Amino-tri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

[0107] Die erhaltenen wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel sind vorzugsweise klar, das heißt sie weisen keinen Bodensatz auf und sind insbesondere bevorzugt transparent oder zumindest transluzent.

[0108] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können zum Reinigen von textilen Flächengewebe verwendet werden.

[0109] Zur Herstellung der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel mit Gellan Gum als Verdicker 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. Darauf folgend 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 Einrühren und/oder Mischen homogen in dem wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel verteilt werden.

[0110] Die Herstellung der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel ohne Gellan Gum erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren in dem beispielsweise die Bestandteile einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nichtwässrige Lösungsmittel und Tensid(e) zweckmäßigerweise vorgelegt werden und die weiteren Bestandteile portionsweise hinzugefügt werden. Ein gesondertes Erwärmen bei der Herstellung ist nicht erforderlich, wenn es gewünscht ist, sollte die Temperatur der Mischung 80°C nicht übersteigen.

[0111] Die Kapseln können stabil in den wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel, beispielsweise 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.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

[0112] Es wurden verschiedene Kapseln **K1** bis **K6** mit Alginat als Matrix-Material in einem Härtebad mittels einer Rieter-Vertropfungsanlage hergestellt bzw. vertropft.

[0113] Die jeweiligen Alginat-Lösungen wiesen die in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen (Angaben in Gew.-%) auf.

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
Na-Alginat	1	1	1	1	1	1
Aerosil 200	3	3	3	--	--	--
Sipernat 22S	--	--	--	3	3	3
Mikrohohlkugeln ¹	2	2	2	2	2	2
Konservierungsmittel	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Farbstoff	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cellulase	1	0,5	0,1	1	0,5	0,1
Cellulose	2	1	0,2	2	1	0,4
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

¹ keramische Mikrohohlkugeln mit einem Durchmesser im Bereich von 10 bis 125 μm und einer Dichte im Bereich von 0,5 bis 0,7 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

[0114] Das verwendete Härtebad enthielt

2,5 Gew.-% CaCl_2

0,2 Gew.-% Polydiallyldimethylammoniumchlorid

0,05 Gew.-% Konservierungsmittel

und auf 100 Gew.-% Wasser.

[0115] Die erhaltenen Kapseln **K1** bis **K6** wurden mehrmals mit Wasser und einem Komplexbildner, wie beispielsweise Dequest® gewaschen.

[0116] Die Kapseln **K1** und **K2** wurden anschließend 2 Wochen bei Raumtemperatur in Wasser aufbewahrt. Eine anschließende Enzymanalytik der Kapseln **K1** und **K2** sowie der umgebenden Lösung ergab folgende Werte:

Probe	Cellulaseaktivität [mU/g]	Gehalt an Cellulase [%]
Kapsel K1	105,0	0,39
Kapsel K2	89,5	0,33
Aufbewahrungslösung von K1	3,5	0,01
Aufbewahrungslösung von K2	2,9	0,01

[0117] In Vergleichsversuchen wurden Kapseln mit den Zusammensetzungen gemäß Tabelle 1 jedoch ohne Cellulose analog hergestellt und bei Raumtemperatur in Wasser aufbewahrt. Nach kurzer Lagerzeit befand sich genauso viel Enzym in der Aufbewahrungslösung wie in der Kapsel selber.

[0118] Diese Versuche zeigen deutlich, dass durch Anbindung an ein Substrat, hier im Beispiel Cellulose, effektiv ein aktiver Inhaltsstoff einer Kapsel, hier Cellulase, immobilisiert werden kann. Durch die Immobilisierung wird ein Herausdiffundieren des aktiven Inhaltsstoffes aus der Kapsel verhindert.

[0119] Die erfindungsgemäßen Kapseln können stabil in wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel unterschiedlichster Zusammensetzung 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.

[0120] In Tabelle 2 sind erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel **E1** bis **E4** gezeigt. Die erhaltenen Wasch- und Reinigungsmittel **E1** bis **E4** wiesen eine Viskosität um 1.000 mPas auf. Der pH-Wert der flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel lag bei 8,5.

Tabelle 2:

		E1	E2	E3	E4
5	Gellan Gum	0,2	0,2	0,15	--
	Xanthan Gum	--	--	0,15	--
	Polyacrylat (Carbopol Aqua 30)	0,4	0,4	--	0,6
	C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol mit 7 EO	22	10	10	10
10	C ₉₋₁₃ Alkylbenzolsulfonat, Na-Salz	--	10	10	10
	C ₁₂₋₁₄ -Alkylpolyglycosid	1	--	--	--
	Zitronensäure	1,6	3	3	3
	Phosphonsäure	0,5	1	1	1
15	Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO	10	5	5	--
	Monoethanolamin	3	3	3	--
	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure	7,5	7,5	7,5	5
	Propylenglykol	--	6,5	6,5	--
20	Na-Cumolsulfonat	--	2	2	--
	Borsäure	--	--	--	1
	Enzyme, Farbstoffe, Stabilisatoren	+	+	+	+
	Kapseln K1 mit ca. 2000 µm Ø	0,5	0,5	0,5	0,5
	Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100

Beispiel 2

[0121] Es wurden Kapseln **K7** mit Alginat als Matrix-Material in einem Härtebad (Zusammensetzung wie in Beispiel 1) mittels einer Rieter-Vertropfungsanlage hergestellt bzw. vetropft.

[0122] Die Alginat-Lösung wies die in Tabelle 3 angegebene Zusammensetzung (Angaben in Gew.-%) auf.

Tabelle 3:

	K7
Na-Alginat	1
35 Aerosil 200	--
Sipernat 22S	3
Mikrohohlkugeln ¹	3
Konservierungsmittel	0,05
Farbstoff	0,1
40 Termamyl 300 LDX	1
Maisstärke	2,5
Wasser	Ad 100

¹ keramische Mikrohohlkugeln mit einem Durchmesser im Bereich von 10 bis 125 µm und einer Dichte im Bereich von 0,5 bis 0,7 g·cm⁻³.

[0123] Die erhaltenen Kapseln **K7** wurden mehrmals mit Wasser und einem Komplexbildner, wie beispielsweise De-quest® gewaschen.

[0124] Die Kapseln **K7** wurden anschließend 4 Wochen bei Raumtemperatur in Wasser bzw. in Flüssigwaschmittel **E3** aufbewahrt. Eine anschließende Enzymanalytik der Kapseln **K7** sowie der umgebenden Lösung ergab folgende Werte:

Probe	Gehalt an Amylase [%]
55 Kapsel K7 in Wasser	2,9
Kapsel K7 in E3	2,9
Aufbewahrungslösung Wasser	0,03

(fortgesetzt)

Probe	Gehalt an Amylase [%]
Aufbewahrungslösung E3	0,03

[0125] In Vergleichsversuchen wurden Kapseln mit den Zusammensetzungen gemäß Tabelle 3 jedoch ohne Maisstärke analog hergestellt und bei Raumtemperatur in Wasser aufbewahrt. Nach kurzer Lagerzeit befand sich genauso viel Enzym in der Aufbewahrungslösung wie in der Kapsel selber.

Patentansprüche

1. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel wenigstens eine Kapsel enthält, wobei die Kapsel einen aktiven Inhaltsstoff in einer Matrix umfasst, und der aktive Inhaltsstoff durch Anbindung an ein Substrat, welches spezifisch für den aktiven Inhaltsstoff ist, immobilisiert ist, und der aktive Inhaltsstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Enzyme und dass die Matrix aus einem Material ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carrageenan, Alginat und Gellan Gum.
2. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Enzym einen Enzym-Substrat-Komplex mit dem Substrat ausbildet.
3. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Enzym ausgewählt ist aus der Gruppe der Cellulasen, der Proteasen, der Amylasen und der Lipasen.
4. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Enzym eine Cellulase und das Substrat Cellulose ist.
5. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Enzym eine Amylase und das Substrat Maisstärke ist.
6. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kapsel zusätzlich wenigstens eine Mikrohohlkugeln enthält.
7. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kapsel zusätzlich einen Füllstoff enthält.
8. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Füllstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Kieselsäuren und der Aluminiumsilikate.
9. Wässriges flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kapsel einen Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung von 0,01 bis 10.000 µm aufweist.
10. Verwendung des Wasch- und Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Reinigen von textilen Flächengebilden.
11. Verfahren zur Herstellung eines wässriges flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, und wenigstens eine Kapsel, wobei die Kapsel einen aktiven Inhaltsstoff in einer Matrix umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** der aktive Inhaltsstoff an ein Substrat, welches spezifisch für den aktiven Inhaltsstoff ist, gebunden wird und der aktive Inhaltsstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Enzyme und dass die Matrix aus einem Material ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Carrageenan, Alginat und Gellan Gum.

Claims

1. An aqueous liquid washing and cleaning agent containing surfactant(s) together with further conventional ingredients

of washing and cleaning agents, **characterised in that** the agent contains at least one capsule, wherein the capsule comprises an active ingredient in a matrix and the active ingredient is immobilised by being bound to a substrate which is specific for the active ingredient and the active ingredient is selected from the group of enzymes and that the matrix is composed of a material selected from the group comprising carrageenan, alginate and gellan gum.

2. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to claim 1, **characterised in that** the enzyme forms an enzyme-substrate complex with the substrate.
3. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to either of claims 1 or 2, **characterised in that** the enzyme is selected from the group of cellulases, proteases, amylases and lipases.
4. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to any one of claims 1 to 3, **characterised in that** the enzyme is a cellulase and the substrate cellulose.
5. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to any one of claims 1 to 4, **characterised in that** the enzyme is an amylase and the substrate maize starch.
6. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to any one of claims 1 to 5, **characterised in that** the capsule additionally contains at least one hollow microsphere.
7. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** the capsule additionally contains a filler.
8. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to claim 7, **characterised in that** the filler is selected from the group of silicas and aluminium silicates.
9. An aqueous liquid washing and cleaning agent according to any one of claims 1 to 8, **characterised in that** the capsule has a diameter of 0.01 to 10,000 μm along its largest spatial extent.
10. Use of the washing or cleaning agent according to any one of claims 1 to 9 for cleaning textile fabrics.
11. A method for producing an aqueous liquid washing and cleaning agent containing surfactant(s) together with further conventional ingredients of washing and cleaning agents, and at least one capsule, the capsule comprising an active ingredient in a matrix, **characterised in that** the active ingredient is bound to a substrate which is specific for the active ingredient and the active ingredient is selected from the group of enzymes and that the matrix is composed of a material selected from the group comprising carrageenan, alginate and gellan gum.

Revendications

1. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux contenant un ou plusieurs agents tensioactifs ainsi que d'autres constituants habituels des agents de lavage et de nettoyage, **caractérisé en ce que** l'agent contient au moins une capsule, la capsule comprenant un constituant actif dans une matrice et le constituant actif étant immobilisé par liaison à un substrat qui est spécifique pour le constituant actif et le constituant actif est choisi parmi le groupe des enzymes et que la matrice est choisie parmi une matière faisant partie du groupe comprenant le carraghénane, l'alginate et la gomme de gellane.
2. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'enzyme forme un complexe enzyme-substrat avec le substrat.
3. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'enzyme est choisie parmi le groupe des cellulases, des protéases, des amylases et des lipases.
4. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'enzyme est une cellulase et le substrat est de la cellulose.
5. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'enzyme est une amylase et le substrat est de l'amidon de maïs.

6. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la capsule contient en outre au moins une microbille creuse.
7. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la capsule contient en outre une matière de charge.
8. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la matière de charge est choisie parmi le groupe des acides siliciques et des silicates d'aluminium.
9. Agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la capsule présente un diamètre dans le sens de son allongement spatial maximal de 0,01 à 10.000 μm .
10. Utilisation de l'agent de lavage et de nettoyage selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour le nettoyage de produits plats textiles.
11. Procédé pour la préparation d'un agent de lavage et de nettoyage liquide aqueux contenant un ou plusieurs agents tensioactifs ainsi que d'autres constituants habituels des agents de lavage et de nettoyage et au moins une capsule, la capsule comprenant un constituant actif dans une matrice, **caractérisé en ce qu'on** lie le constituant actif à un substrat qui est spécifique pour le constituant actif et le constituant actif est choisi parmi le groupe des enzymes et que la matrice est choisie parmi une matière faisant partie du groupe comprenant le carraghénane, l'alginate et la gomme de gellane..

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0266796 A1 [0006]
- GB 1390503 A [0007]
- GB 1461776 A [0008]
- WO 9714780 A [0009]
- WO 9724178 A [0010]
- US 6226372 B1 [0011]
- US 6242406 B1 [0012]
- DE 10205872 A1 [0013]
- EP 1149149 A1 [0014]
- JP 58217598 A [0060]
- WO 9013533 A [0060]
- WO 9507331 A [0064]
- US 3234258 A [0068]
- US 5075041 A [0068]
- EP 0164514 A [0077]
- WO 9108171 A [0077]
- DE 4400024 A [0078]
- FR 1156513 [0102]
- GB 873214 A [0102]
- GB 839407 A [0102]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- CHEMICAL ABSTRACTS, 25035-69-2 [0085]
- CHEMICAL ABSTRACTS, 25852-37-3 [0085]