

(19)



(11)

**EP 2 711 414 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**26.03.2014 Patentblatt 2014/13**

(51) Int Cl.:  
**C11D 17/00 (2006.01)**      **C11D 3/50 (2006.01)**  
**C11D 3/12 (2006.01)**      **C11D 3/37 (2006.01)**  
**C11D 3/20 (2006.01)**      **C11D 3/382 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **12184985.5**

(22) Anmeldetag: **19.09.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(72) Erfinder:  
 • **Wiedemann, Jörn**  
**37604 Holzminden (DE)**  
 • **Dröge, Jörg**  
**37619 Bodenwerder (DE)**

(71) Anmelder: **Symrise AG**  
**37603 Holzminden (DE)**

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd**  
**IP2 Patentanwalts GmbH**  
**Schlossstrasse 523**  
**41238 Mönchengladbach (DE)**

(54) **Stabilisierung von Kapselsystemen in Wasch- und Reinigungsmitteln**

(57) Die Erfindung betrifft Stabilisierungssysteme für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Kapseln Wirk- bzw. Inhaltstoffe enthalten und eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 0.1 nm bis 1.000 µm aufweisen, und das Stabilisierungssystem

mindestens einen Rheologie-Modifizierer umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus.

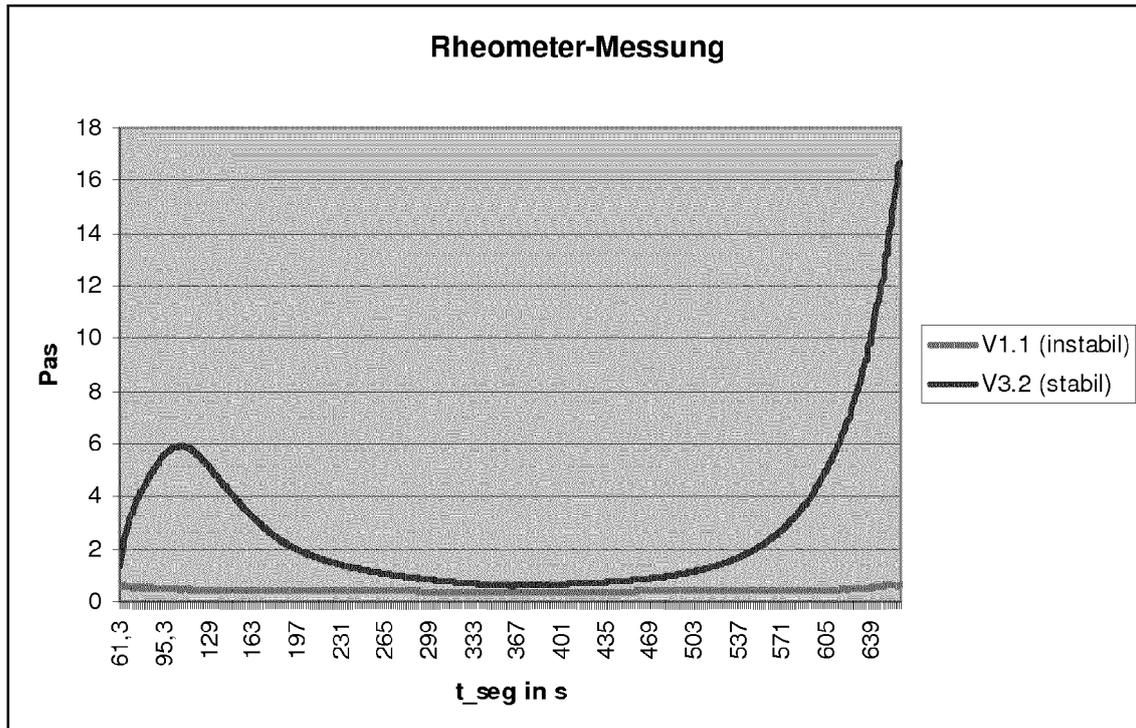


Abbildung 1

**EP 2 711 414 A1**

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft Stabilisierungssysteme für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Kapseln Wirk- bzw. Inhaltstoffe enthalten und eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 0.1 nm bis 1.000 µm aufweisen.

**Stand der Technik**

10 **[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. 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.

15 **[0003]** Ein Konzept zur Einarbeitung empfindlicher, chemisch oder physikalisch inkompatibler sowie flüchtiger Komponenten besteht im Einsatz von Kapseln und insbesondere Mikrokapseln, in denen diese Inhaltsstoffe lager- und transportstabil eingeschlossen sind. So können Wasch- und Reinigungsmittel beispielsweise folgende Wirk- und Inhaltsstoffe enthalten, die verkapselt werden können: Avivagemittel, Duftstoffe, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmittel, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Bleichmittel, Acidifizierungsmittel sowie UV-Absorber; nur um einige zu nennen. Die Stabilisierung der Kapsel in Formulierungen stellt oftmals eine Herausforderung dar.

20 **[0004]** Duftstoffe beispielsweise sind für den Bereich Wasch- und Reinigungsmittel ein essentieller Bestandteil in der Formulierung. So soll Wäsche sowohl im feuchten als auch im trockenen Zustand einen angenehmen und frischen Duft aufweisen. Daher ist es zweckmäßig, dass Duftstoffe ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen und darauf haften bleiben, um anschließend die Duftstoffe wieder retardierend frei zu setzen, damit die Wäsche über einen längeren Zeitraum eine angenehme Duftnote abgibt. Die Anforderungen an Duftstoffe sind demnach recht hoch gestellt. Das grundsätzliche Problem bei der Verwendung von Duftstoffen besteht darin, dass Duftstoffe leicht flüchtige Substanzen sind. Diese Eigenschaft bewirkt aber auch wiederum ihren Dufteffekt. Man steht daher bei dem Einsatz von Duftstoffen in Textil- und Oberflächenbehandlungsmitteln vor der Herausforderung diese leicht flüchtigen Duftstoffe lange genug zu stabilisieren, so dass sie nicht alle innerhalb kürzester Zeit verdampfen und keinen Dufteffekt mehr ergeben. Die Duftstoffe sollen nach der Reinigung innerhalb eines bestimmten Zeitraumes abdampfen und dabei einen langanhaltenden und möglichst gleichbleibenden Dufteffekt bewirken. Problematisch bei Duftstoffen ist die Tatsache, dass sich der Dufteindruck eines Parfums im Laufe der Zeit verändert, weil die Riechstoffe, die die frischen und leichten Noten des Parfums darstellen durch ihren hohen Dampfdruck schneller abdampfen als die Duftstoffe, die die Herz- und Basisnoten darstellen. Daher werden Duftstoffe oftmals verkapselt, um den Dufteindruck so über einen längeren Zeitraum stabilisieren zu können. Dies führt jedoch zu der Problematik, dass die Kapseln, die solche Duftstoffe, aber auch andere Inhaltstoffe, die üblich sind für Wasch- und Reinigungsmittel, in der Regel nach längerem stehen, sedimentieren oder aufrahmen und so die Stabilität der Formulierung zerstören.

25 **[0005]** In WO 2011 031940 A1 wird ein externes Strukturierungssystem (ESS) zur Stabilisierung von wässrige Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben. Das ESS umfasst dabei Glyceridkristalle, vorzugsweise von gehärteten Castorölen, Alkanolamine und Anionen, die von anionischen Tensiden stammen.

30 **[0006]** Aus dem Kosmetikbereich werden in der britischen Patentschrift GB 1 471 406 B flüssige wässrige Reinigungsmittel beschrieben, die mindestens 2 Gew.% Triethanolaminlaurylsulfat, insgesamt 8 bis 50 Gew.% Tensid sowie 0,1 bis 5 Gew.% suspendierte Phase, zum Beispiel sphäroidale Kapseln mit einem Durchmesser von 0.1 bis 5 mm enthalten, und einen pH-Wert von 5,5 bis 11 aufweisen. Eine homogene Verteilung der suspendierten Phase wird durch Einsatz wasserlöslicher Acrylsäurepolymere wie beispielsweise Carbopol 941 erzielt.

35 **[0007]** Eine Möglichkeit um Partikel bzw. Kapsel in einer Flüssigkeit zu suspendieren, ist die Verwendung von strukturierten Flüssigkeiten. Dabei wird zwischen einer internen und einer externen Strukturierung unterschieden. Eine externe Strukturierung kann beispielsweise durch Einsatz von strukturierenden Gums wie zum Beispiel Xanthan Gum, Guar Gum, Johannisbrotkernmehl, Gellan Gum, Wellan Gum oder Carrageenan oder von Polyacrylatverdickern erzielt werden.

40 **[0008]** Aus ästhetischer Sicht ist es wünschenswert, dass die flüssigen Waschmittel, in denen die Partikel suspendiert sind, transparent bzw. zumindest transluzent sind. Der Einsatz von strukturierenden Gums führt aber oft zu trübe Zusammensetzung.

45 **[0009]** In der WO 2000/036078 A1 werden transparente/transluzente Flüssigwaschmittel beschrieben, welche in der

Lage sind Partikel mit einer Größe von 300 bis 5000  $\mu\text{m}$  zu suspendieren, umfassend mindestens 15 Gew.-% Tensid und 0.01 bis 5 Gew.-% eines polymeren Gums.

[0010] Ein Nachteil bei Verwendung dieser Strukturierungs- oder Verdickungsmittel ist ihre Empfindlichkeit gegenüber ionischen Verbindungen, insbesondere gegenüber den in reinigenden Anwendungen obligaten anionischen Tensiden. Bei hohen Konzentrationen an polymeren Verdickern in Systemen mit gleichzeitig hohen Konzentrationen an Anionensiden können drastische Steigerungen der Viskosität erfolgen, die die Handhabbarkeit der Wasch- und Reinigungsmittel (beispielsweise pumpen, gießen oder dosieren) stark beeinträchtigen.

[0011] Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Stabilisierungssystem für Kapseln, die Wirk- und Inhaltsstoffe enthalten, in Formulierungen, wie in Wasch- und Reinigungsmitteln zu entwickeln und bereitzustellen.

[0012] Dieses Stabilisierungssystem soll dabei nicht nur eine gute Lagerstabilität der Formulierung gewährleisten, sondern auch ein Netzwerk in der Formulierung aufbauen, das die Kapseln mit den Wirk- und Inhaltsstoffen in der Schwebe halten, so dass diese in der Formulierung nicht sedimentieren oder aufrahmen. Aufgabe war es ferner ein Stabilisierungssystem bereitzustellen, das durch leichte mechanische Einwirkung vorübergehend aufgehoben werden kann, und nach kürzester Zeit wieder aufgebaut wird, sobald die Formulierung wieder im Ruhezustand ist. Dies gewährleistet eine leichte Dosierung, ohne die Formulierung zu destabilisieren und eine schnelle Re-Stabilisierung der Kapseln in der Formulierung, sobald die mechanische Einwirkung aufgehoben ist.

[0013] Überraschenderweise wurden Zusammensetzungen gefunden, die als Stabilisierungssysteme für derartige Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet sind. Die Stabilisierungssysteme der vorliegenden Erfindung sind insbesondere geeignet für Kapseln, die eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 0.1 nm bis 1 mm aufweisen. Ein erfindungsgemäßes Stabilisierungssystem umfasst dabei mindestens einen Rheologie-Modifizierer, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gehärtetem Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus.

### Beschreibung der Erfindung

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Stabilisierungssysteme für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, die Wirk- und Inhaltsstoffe enthalten, wobei die Kapseln eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 0.1 nm bis 1 mm aufweisen. Die erfindungsgemäße Stabilisierungssysteme umfassen mindestens einen Rheologie-Modifizierer, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus. Bevorzugte Polyacrylate sind Latex Polyacrylate, anionische Polyacrylatemulsionen, Polyacrylatdispersionen und Polymere vom Typ ASE oder Polymere vom Typ HASE.

[0015] Der Kern der Kapseln umfasst bevorzugt Wirk- und Inhaltsstoffe zur Pflege, Konditionierung und/oder Nachbehandlung von Textilien und beinhaltet, vorzugsweise Stoffe, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Duftstoffen, Gerüststoffen, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren, Enzymen, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganischen Salzen, Lösungsmitteln, pH-Stellmitteln, Fluoreszenzmitteln, Farbstoffen, Hydrotopen, Silikonölen, Soil-release-Verbindungen, optischen Aufhellern, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmitteln, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Quell- und Schiebefestmitteln, UV-Absorbern, Acidifizierungsmitteln.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Kapseln eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 0.1 nm bis 1.000  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 1  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 5  $\mu\text{m}$  bis 75  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 10  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$  auf. Diese Kapseln lassen sich besonders gut in Weich- und Reinigungsmitteln durch die erfindungsgemäßen Stabilisierungssysteme stabilisieren.

[0017] Erfindungsgemäß enthält ein Wasch- und Reinigungsmittel ein Stabilisierungssystem für Kapseln, das mindestens einen Rheologie-Modifizierer umfasst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus.

### Rheologie-Modifizierer

[0018] Bevorzugt werden als Rheologie-Modifizierer Castorwaxse verwendet, welche einen Schmelzbereich von 60 bis 85°C und eine Verseifungszahl von 175 bis 185, eine Säurezahl von 2 bis 4, sowie eine Verseifungszahl von 175 bis 185 und eine Iodzahl von etwa 4 aufweisen.

[0019] Bevorzugte Castoröle, die als Rheologie-Modifizierer eingesetzt werden, weisen eine Verseifungszahl von 186 bis 203, eine Hydroxylzahl von 160 bis 168 und eine Iodzahl von 81 bis 100 auf. Vorzugsweise besteht das Castoröl aus einem Gemisch von mehreren Verbindungen, die sich im Einzelnen wie folgt im Gemisch zusammensetzt: Ölsäure von 3,6 bis 9 Gew.%, Linolsäure von 3 bis 5 Gew.%, Linolensäure zu etwa 4 Gew.%, Rizinolsäure von 77 bis 83 Gew.%, Palmitinsäure von 0 bis 1.6 Gew.%, Stearinsäure von 1.5 bis 3 Gew.% und Vaccensäure, Arachinsäure und Eicosensäure unter 1 Gew.%. Die Angaben in Gewichtsprozent sind bezogen auf das gesamte Gemisch (Castoröl).

[0020] Geeignete Castorwaxse bzw. Castoröle, die als Rheologie-Modifizierer in der vorliegenden Erfindung ver-

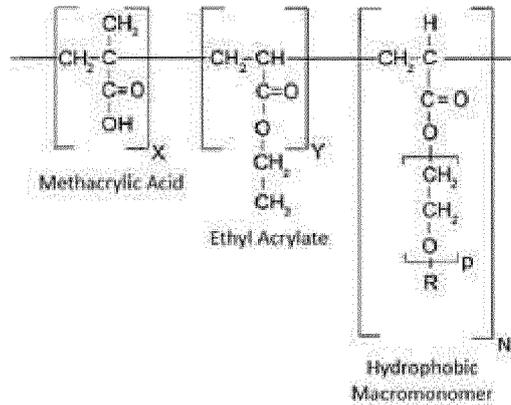
EP 2 711 414 A1

wendet werden können, sind erhältlich unter dem Handelsnamen Thixcin® (INCI: 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate) von Elementis Specialities und die Castor oil bzw. Castor Wax Produktlinie von Acme Hardesty Co. (Bspw. Acme Wax 225, Acme Wax 224, Acme Wax TGA usw.).

[0021] Geeignete Polyacrylate sind 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®400 und Polygel®301, und von Lubrizol 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), Carbopol® Aqua 30 Polymer. Bevorzugt sind Polygel®400 und Polygel®301 und Carbopol® Aqua 30 Polymer.

[0022] Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere:

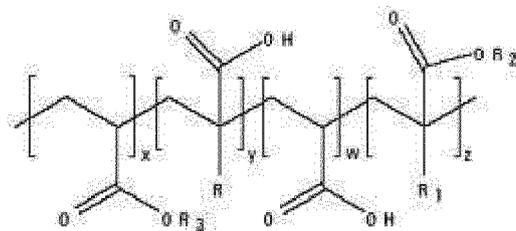
i) Polymere vom Typ HASE sind solubilisierte hydrophobisch modifizierte alkali-lösliche Polymere. Bevorzugt sind es wässrige Lösungen von hydrophobisch modifizierten alkalilöslichen Emulsionspolymeren. Hydrophobisch modifizierte alkali-lösliche Emulsions(hydrophobically-modified alkalisoluble emulsion; "HASE-")polymere sind Polymere, die typischerweise zum Erhöhen der Viskosität wässriger Lösungen eingesetzt werden. Ein solches Polymer ist typischerweise ein Copolymer, das eine anionische Gruppe, eine hydrophobe Gruppe und eine nichtionische Gruppe enthält. Vorzugsweise werden HASE-Polymerzusammensetzungen durch Emulsionspolymerisation synthetisiert. Formel I zeigt ein Beispiel, wie ein HASE- Polymer beschrieben werden kann:



Formel I

Die "Methacrylic acid"-Gruppe stellt die anionische Monomereinheit und die "Ethyl acrylate"-Gruppe die nichtionische Monomereinheit dar. Die Methylgruppe und Ethylgruppe in der "Methacrylic acid"- bzw. "Ethyl acrylate"-Gruppe aus Formel I ist für den erfindungsgemäßen Einsatz im Stabilisierungssystem nicht beschränkt auf Methyl und Ethyl. Formel I zeigt lediglich eine beispielhafte Formel eines HASE-Polymers und ist nicht einschränkend für die in der vorliegenden Anmeldung verwendeten HASE-Polymere.

So zeigt Formel Ia eine allgemeinere Formel eines HASE-Polymers, welche ebenfalls als Rheologie-Modifizierer in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann:



R<sub>x</sub> = Acyl chain from 1 to 22 carbons

Formel Ia

Geeignete nichtionische Monomere für die Herstellung einer HASE-Polymerzusammensetzung, sind Monomere, die in wässriger Lösung keine positiven oder negativen Ladungen enthalten und vorzugsweise Kohlenstoffketten

von weniger als 8 Kohlenstoffeinheiten aufweisen. Die Menge an nichtionischem Monomer als polymerisierte Einheiten in dem HASE-Polymer beträgt typischerweise 30 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 35 bis 70 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 40 bis 65 Gewichtsteile. Geeignete nichtionische Monomere umfassen C1 bis C7 Alkyl- und C2 bis C7-Hydroxyalkylester von Acryl- und Methacrylsäure, einschließlich Ethyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat, Styrol, Vinyltoluen, t-Butylstyrol, Isopropylstyrol und p-Chlorstyrol, Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylcaprolat, Acrylonitril, Methacrylonitril, Butadien, Isoprene, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und ähnliches. Bevorzugt sind Ethyl(meth)acrylat, Methyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxybutylmethacrylat. Besonders bevorzugt sind Ethylacrylat, Methylacrylat und Butylacrylat.

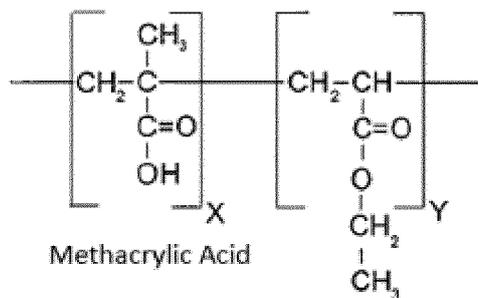
Geeignete anionische Monomere für die Herstellung einer HASE-Polymerzusammensetzung, sind Monomere, die eine negative Ladung enthalten, wenn sie in einer basischen wässrigen Lösung vorliegt. Die Menge an anionischem Monomer als polymerisierte Einheiten in dem HASE-Polymer beträgt typischerweise 5 bis 75 Gewichtsteile, vorzugsweise 10 bis 60 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 20 bis 50 Gewichtsteile. Geeignete anionische Monomere schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Phosphoethylmethacrylat, 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propan-sulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Monomethylitaconat, Monomethylfumarat, Monobutylfumarat und Maleinsäureanhydrid ein. Acrylsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propan-sulfonsäure, Fumarsäure und Methacrylsäure sind bevorzugt. Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propan-sulfonsäure und Acrylsäure sind besonders bevorzugt.

Geeignete hydrophobe Monomere für die Herstellung einer HASE-Polymer-zusammensetzung, umfassen oberflächenaktive Ester wie C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>- Alkylphenoxy(ethylenoxy)<sub>6-100</sub>-ethyl(meth)acrylate und C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoxy(ethylenoxy)<sub>6-50</sub>-ethyl(meth)-acrylate, C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl-phenoxyethyl(meth)acrylate und C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoxyethyl(meth)acrylate. Weitere Verbindungen, die aber nicht beschränkt sind, können Ether, Amide und Urethane sein. Weitere geeignete hydrophobe Monomere umfassen beispielsweise Vinylester von C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Carbonsäuren und C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester von (Methyl)acrylat. Die Menge an hydrophobem Monomer als polymerisierte Einheiten in dem HASE-Polymer beträgt typischerweise 1 bis 20 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gewichtsteile. Geeignete hydrophobe Monomere schließen C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> (EO)<sub>20</sub>-(Meth)acrylat und C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>(EO)<sub>23</sub>(Meth)acrylat ein. Bevorzugt sind C<sub>18</sub>H<sub>37</sub> (EO)<sub>20</sub>-Methacrylat und C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>(EO)<sub>23</sub>-Methacrylat.

Geeignete HASE-Polymerzusammensetzungen, die als Rheologie-Modifizierer in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind erhältlich unter dem Handelsnamen Polygel<sup>®</sup> von der Firma Neochem (Polygel W30 (INCI: Acrylate/Palmeth-25-Acrylatcopolymer), Polygel W301) und unter dem Handelsnamen Novethix<sup>™</sup> L-10 Polymer von der Firma Lubrizol und unter dem Handelsnamen ACULYN<sup>™</sup> 22 - ACULYN<sup>™</sup> 28 und Acusol<sup>™</sup> 801S, Acusol<sup>™</sup> 805S, Acusol<sup>™</sup> 820 und Acusol<sup>™</sup> 823 von der Fa. Rohm und Haas und unter dem Handelsname Rheovis<sup>®</sup> und Latekoll<sup>®</sup> von BASF.

Bevorzugt werden Novethix<sup>™</sup> L-10 Polymer von der Firma Lubrizol und Acusol<sup>™</sup> 820 und Acusol<sup>™</sup> 823 von der Fa. Rohm und Haas und Rheovis<sup>®</sup> und Latekoll<sup>®</sup> von BASF als Rheologie-Modifizierer verwendet, vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmittel. Ganz besonders bevorzugt sind Novethix<sup>™</sup> L-10 Polymer und Rheovis<sup>®</sup>, wobei Novethix<sup>™</sup> L-10 Polymer am meisten bevorzugt ist. Novethix<sup>™</sup> L-10 Polymer ist ein (INCI:) Acrylates/Beneth-25 Methacrylate Copolymer, dass eine Viskosität von 15 mPa.s aufweist (Brookfield RVT@20 rpm, 25°C und ein pH-Wert von 3.0 und eine Trübung von <20 NTU (DRT-100B Turbidimeter (HF Scientific), 1wt% TS Gel Properties bei pH= 7.5 (neutralisiert mit NaOH)).

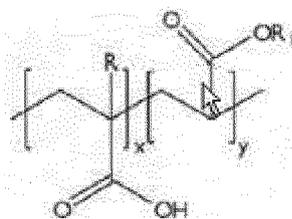
ii) Polymere vom Typ ASE sind solubilisierte alkali-lösliche Polymere. Bevorzugt sind es wässrige Lösungen von alkalilöslichen Emulsionspolymeren. Dieser Polymertyp ist analog zum HASE-Polymer und kann beispielsweise durch die folgende Formel II dargestellt werden:



Formel II

Die "Methacrylic acid"-Gruppe stellt die anionische Monomereinheit und die "Ethyl acrylate"-Gruppe die nichtionische Monomereinheit dar. Die Methylgruppe und Ethylgruppe in der "Methacrylic acid"- bzw. "Ethyl acrylate"-Gruppe aus Formel II ist für den erfindungsgemäßen Einsatz im Stabilisierungssystem nicht beschränkt auf Methyl und Ethyl. Formel II zeigt lediglich eine beispielhafte Formel eines ASE-Polymers und ist nicht einschränkend für die in der vorliegenden

Anmeldung verwendeten ASE-Polymere.  
So zeigt Formel IIa eine allgemeinere Formel eines ASE-Polymers, welche ebenfalls als Rheologie-Modifizierer in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann:



Formel IIa

ASE Polymere werden vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation von Säuren und Acrylat- Co-Monomeren hergestellt. Die Darstellung der ASE-Polymerzusammensetzungen ist analog den HASE-Polymerzusammensetzungen, so dass die bevorzugt verwendeten anionischen und nichtionischen Monomere, die bei der Beschreibung unter HASE aufgelistet wurden, ebenfalls für die ASE- Polymere gelten.

Geeignete ASE-Polymerzusammensetzungen, die als Rheologie-Modifizierer in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind erhältlich unter dem Handelsnamen Aculyn™ 38 Acusol™ 810A, Acusol™ 830, Acusol™ 835, Acusol™ 842 von der Fa. Rohm und Haas und unter dem Handelsnamen Polygel® von der Firma Neochem (Polygel W400) und unter dem Handelsnamen Viscalex®, Latecoll® and Collacra® von BASF.

Bevorzugt werden Acusol™ 835, Acusol™ 842 von der Fa. Rohm und Haas und Polygel® von der Firma Neochem (Polygel W400) und Viscalex®, Latecoll® and Collacra® von BASF verwendet, vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmittel. Ganz besonders bevorzugt sind Polygel W400 und Latecoll®.

**[0023]** Geeignete Silikate sind vorzugsweise Schichtsilikate, welche ein Gemisch aus mehreren Komponenten besteht. Vorzugsweise enthält so ein Schichtsilikat folgende Zusammensetzung: 40% bis 60% SiO<sub>2</sub>, 20% bis 30% MgO, 0.3% bis 0.9% Li<sub>2</sub>O, 1.5% bis 3% Na<sub>2</sub>O, wobei ein solches Schichtsilikat vorzugsweise ein BET von 345 m<sup>2</sup>/g bis 390 m<sup>2</sup>/g aufweist. Besonders bevorzugte Schichtsilikate, deren Zusammensetzung aus 50% bis 60% SiO<sub>2</sub>, 25% bis 28% MgO, 0.5% bis 0.8% Li<sub>2</sub>O, 2.0% bis 2.8% Na<sub>2</sub>O besteht und vorzugsweise ein BET von 355 m<sup>2</sup>/g bis 380 m<sup>2</sup>/g aufweist. Ganz besonders bevorzugt sind Schichtsilikate, die aus 59.5% SiO<sub>2</sub>, 27.5% MgO, 0.8% Li<sub>2</sub>O und 2.8% Na<sub>2</sub>O bestehen und ein BET von 370 m<sup>2</sup>/g und einen pH-Wert von 9.8 (2% Suspension) aufweist.

**[0024]** Geeignete Schichtsilikate, die als Rheologie-Modifizierer in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind erhältlich unter dem Handelsnamen Laponite® OG, Laponite® EP, Laponite® RD von Rockwood.

**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem als Rheologie-Modifizierer 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate oder eine Mischung aus Schichtsilikaten mit Polyacrylaten, insbesondere HASE-Polymeren oder ASE-Polymeren.

**[0026]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate als Rheologie-Modifizierer, das vorzugsweise Thixcin® ist.

**[0027]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem als Rheologie-Modifizierer eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylaten, wobei der Schichtsilikat vorzugsweise folgende Zusammensetzung aufweist: etwa 40 bis 60 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, etwa 20 bis 30 Gew.-% MgO, etwa 0.3 bis 0.9 Gew.-% Li<sub>2</sub>O, etwa 1,5 bis 3 Gew.-% Na<sub>2</sub>O, wobei ein solches Schichtsilikat vorzugsweise ein BET von etwa 345 bis 390 m<sup>2</sup>/g.

**[0028]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem als Rheologie-Modifizierer ein HASE-Polymer oder ein ASE-Polymer. Vorzugsweise ist das Polyacrylat (INCI:) Acrylates/Beneth-25 Methacrylate Copolymer, das vorzugsweise Novethix™ L-10 Polymer ist.

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem als Rheologie-Modifizierer ein Polyacrylat, dass ein Latex Polyacrylat ist, insbesondere eine anionische Polyacrylatemulsion, das vorzugsweise Polygel W 301 ist.

**[0030]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem als Rheologie-Modifizierer ein Polyacrylat, dass eine Polyacrylatemulsion ist, welche etwa 30Gew.% aktives Material umfasst, das bevorzugt Polygel W400 ist.

**[0031]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem als Rheologie-Modifizierer ein Polyacrylat, dass eine vernetzte Polyacrylatdispersion ist, welche etwa 30Gew.% aktives Material um-

fasst, das bevorzugt Carbopol® Aqua 30 Polymer ist.

**[0032]** In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Schichtsilikat aus 59.5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 27.5 Gew.-% MgO, 0.8 Gew.-% Li<sub>2</sub>O und 2.8 Gew.-% Na<sub>2</sub>O und weist ein BET von 370 m<sup>2</sup>/g und einen pH-Wert von 9.8 (2% Suspension) auf. Vorzugsweise ist das zu verwendende Schichtsilikat Laponite® OG.

**[0033]** Bei der Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln liegt vorzugsweise die Menge des Schichtsilikats im Verhältnis zum Polyacrylat von 0.025:1 bis 1: 50, vorzugsweise von 0.05:1 bis 1:20, ganz besonders bevorzugt von 0.075:1-1:13.3.

**[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Wirk- und Inhaltstoffe in den zu stabilisierenden Kapseln vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehen aus Duftstoffen, Gerüststoffen, Bleichaktivatoren, Enzymen, Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffen, Hydrotopen, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien. Besonders bevorzugt sind diese Wirk- und Inhaltstoffe Duftstoffe, Gerüststoffe und Enzyme. Ganz besonders bevorzugt sind in den Kapseln Duftstoffe enthalten.

**[0035]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung des erfindungsgemäßen Stabilisierungssystems, umfassend mindestens einen Rheologie-Modifizierer, zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel. Hierbei sind die Inhaltsstoffe der Kapseln vorzugsweise Duftstoffe, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der Aldehyde-, Keton- Duftstoffe, Pro-Drugs oder Mischungen daraus. Vorzugsweise werden die Duftstoffkapseln im Wasch- und Reinigungsmittel durch den Rheologie-Modifizierer in der Art stabilisiert, dass die Kapseln nicht sedimentieren oder nach oben steigen, sondern in der Schwebe gehalten werden.

**[0036]** Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung von mindestens einem Rheologie-Modifizierer, nämlich 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate oder eine Mischung aus Schichtsilikaten mit Polyacrylaten, vorzugsweise HASE-Polymeren oder ASE-Polymeren zur Stabilisierung von Duftstoffkapseln in Wasch- und Reinigungsmittel.

**[0037]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Rheologie-Modifizierer 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate, das vorzugsweise Thixcin® ist.

**[0038]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der Rheologie-Modifizierer eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylaten, wobei der Schichtsilikat vorzugsweise folgende Zusammensetzung aufweist: etwa 40 bis 60 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, etwa 20 bis 30 Gew.-% MgO, etwa 0.3 bis 0.9 Gew.-% Li<sub>2</sub>O, etwa 1.5 bis 3 Gew.-% Na<sub>2</sub>O, wobei ein solches Schichtsilikat vorzugsweise ein BET von etwa 345 bis 390 m<sup>2</sup>/g.

**[0039]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyacrylat ein HASE-Polymer oder ein ASE-Polymer. Vorzugsweise ist das Polyacrylat (INCI:) Acrylates/Beneth-25 Methacrylate Copolymer, das vorzugsweise Novethix™ L-10 Polymer ist.

**[0040]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyacrylat ein Latex Polyacrylat, insbesondere eine anionische Polyacrylatemulsion, das vorzugsweise das Polygel W 301 ist.

**[0041]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyacrylat eine Polyacrylatemulsion, welche etwa 30 Gew.-% aktives Material umfasst, das bevorzugt Polygel W400 ist.

**[0042]** In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polyacrylat eine vernetzte Polyacrylatdispersion, welche etwa 30 Gew.-% aktives Material umfasst, das bevorzugt Carbopol® Aqua 30 Polymer ist.

**[0043]** In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Schichtsilikat aus 59.5 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, 27.5 Gew.-% MgO, 0.8 Gew.-% Li<sub>2</sub>O und 2.8% Na<sub>2</sub>O und weist ein BET von etwa 370 m<sup>2</sup>/g und einen pH-Wert von 9.8 (2% Suspension) auf. Vorzugsweise ist das zu verwendende Schichtsilikat Laponite® OG.

**[0044]** Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls Wasch- und Reinigungsmittel, die mindestens einen Rheologie-Modifizierer zur Stabilisierung von Kapseln mit einer durchschnittlichen Teilchen- Größenverteilung von 0.1 nm bis 1mm umfassen. Der Rheologie-Modifizierer ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Schichtsilikaten, Polyacrylaten oder Mischungen daraus, wobei die Polyacrylate bevorzugt Latex Polyacrylate, Polyacrylatemulsionen, Polyacrylatdispersionen oder Polymere vom Typ Hase oder ASE sind. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmitteln liegen bevorzugt als flüssige Emulsionen, Suspensionen oder Dispersionen vor und enthalten Rheologie-Modifizierer im Bereich von 0.01 Gew.% bis 40 Gew.%, bevorzugt im Bereich von 0.1 Gew.% bis 30 Gew.%, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0.15 Gew.% bis 25 Gew.%, auf die gesamte Zubereitung.

**[0045]** Bevorzugte flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten das Polyacrylat in einer Menge von etwa 0.01 bis 10 Gew.-% und bevorzugt etwa 0.15 bis 5 Gew.-%.

**[0046]** Das Verhältnis von Schichtsilikaten zu Polyacrylat in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln liegt vorzugsweise von etwa 0.025:1 bis 1: 50, vorzugsweise von etwa 0.05:1 bis 1:20, ganz besonders bevorzugt von etwa 0.075:1-1:13.3.

**[0047]** Weiterhin können erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel eine Lösungsmittelkomponente enthalten, umfassend Dipropylenglykol. Insbesondere bevorzugt umfasst die Lösungsmittelkomponente Dipropylenglykol und 1,2-Propandiol. Das Verhältnis von Dipropylenglykol zu 1,2-Propandiol beträgt vorteilhafterweise zwischen 3: 1 und 1: 3 und beträgt ganz besonders bevorzugt 1: 1. Die Menge an der Lösungsmittelkomponente bezogen auf die Gesamtmenge

des Wasch- und Reinigungsmittels beträgt etwa 0,5 bis 15 Gew.-% und bevorzugt etwa 2 bis 9 Gew.-%.

**[0048]** Die Wasch- und Reinigungsmittel sind insbesondere bevorzugt wässrig, das heißt sie weisen einen Gehalt an Wasser von größer 5 Gew.-%, bevorzugt größer 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt größer 25 Gew.-% auf.

**[0049]** Die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel enthaltenen Wirk- und Inhaltsstoffe werden im Folgenden eingehend beschrieben. Die Liste dieser Wirk- und Inhaltsstoffe sind jedoch nicht einschränkend und können weitere Wirk- und Inhaltsstoffe umfassen, die nicht unten weiter erläutert sind.

## Duftstoffe

**[0050]** Bevorzugt eingesetzte Duftstoffe bzw. Parfümöle, die in die Mittel inkorporiert werden können, sind keinerlei Beschränkungen unterworfen. So können als Duftstoffe einzelne Riechstoffverbindungen, sowohl synthetische oder natürliche Verbindungen vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe, Säuren, Kohlen-säureester, aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe, gesättigte und/oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Mischungen daraus verwendet werden. Als Duftaldehyde oder Duftketone können dabei alle üblichen Duftaldehyde und Duftketone eingesetzt werden, die typischerweise zur Herbeiführung eines angenehmen Duftempfindens eingesetzt werden. Geeignete Duftaldehyde und Duftketone sind dem Fachmann allgemein bekannt. Die Duftketone können alle Ketone umfassen, die einen erwünschtem Duft oder ein Frischeempfinden verleihen können. Es können auch Gemische unterschiedlicher Ketone eingesetzt werden. Beispielsweise kann das Keton ausgewählt sein aus der Gruppe, bestehend aus Buccoxim, Isojasmon, Methyl beta naphthyl keton, Moschus indanon, Tonalid/Moschus plus, Alpha-Damascon, Beta-Damascon, Delta-Damascon, Iso-Damascon, Damasconen, Damarose, Methyl-dihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Campher, Fenchon, Althalonen, Beta-Ionon, Dihydro-Beta-Ionon, Gamma-Methyl so genanntes Ionon, Fleuramon, Dihydrojasmon, Cis-Jasmon, Iso-E-Super, Methyl-cedrenyl-keton oder Methyl-cedrylon, Acetophenon, Methyl-acetophenon, Para-Methoxy-acetophenon, Methyl-beta-naphthyl-keton, Benzyl-aceton, Benzophenon, Para-Hydroxy-phenyl-butanon, Celery Keton oder Livescon, 6-Isopropyldecahydro-2-naphton, Dimethyl-octenon, Freskomenth, 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5,-tetramethyl-cyclohexanon, Methyl-heptenon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)-cyclopentanon, 1-(p-Menthen-6(2)-yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethyl-norbornan, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon, 4-Damascol, Dulcinyol or Cassion, Gelson, Hexalon, Isocyclemon E, Methyl-cyclocitron, Methyl-Lavendel-keton, Orivon, Para-tert-butyl-cyclohexanon, Verdon, Delphon, Muscon, Neobutenon, Plicaton, Velouton, 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Tetrameran, Hedion und Gemischen davon. Bevorzugt können die Ketone ausgewählt sein aus AlphaDamascon, Delta Damascon, Iso Damascon, Carvon, Gamma-Methyl-ionon, Iso-E-Super, 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Benzylacetone, Beta Damascon, Damasconen, Methyl-dihydrojasmonat, Methyl-cedrylon, Hedion und Gemischen davon.

**[0051]** Geeignete Duftaldehyde können beliebige Aldehyde sein, die entsprechend der Duftketone einen gewünschten Duft oder eine Frischeempfinden vermitteln. Es kann sich wiederum um einzelne Aldehyde oder Aldehydgemische handeln. Geeignete Aldehyde sind beispielsweise Melonal, Triplal, Ligustral, Adoxal, Anisaldehyd, Cymal, Ethylvanillin, Florhydal, Floralozon, Helional, Heliotropin, Hydroxycitronellal, Koavon, Laurinaldehyd, Canthoxal, Lylal, Lillal, Adoxal, Anisaldehyd, Cumal Methyl-nonyl-acetaldehyd, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Bourgeonal, p,t-Bucinal, Phenylacetaldehyd, Undecylenaldehyd, Vanillin; 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal, 3-Dodecen-1-al, alpha-n-Amylzimtaldehyd, 4-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 3-(4-tert-Butylphenyl)-propanal, 2-Methyl-3-(paramethoxyphenyl)propanal, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2(1)-cyclohexen-1-yl)butanal, 3-Phenyl-2-propenal, cis-/trans-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy]acetaldehyd, 4-Isopropylbenzaldehyd, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-8,8-Dimethyl-2-naphthaldehyd, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxyaldehyd, 2-Methyl-3-(isopropylphenyl)propanal, Decyl aldehyd, 2,6-Dimethyl-5-heptenal; 4-(tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decylidene-8)-butanal; Octahydro-4,7-methano-1H-indenecarboxaldehyd; 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, para-Ethyl-alpha,alpha-dimethylhydrozimtaldehyd, alpha-Methyl-3,4-(methylenedioxy)-hydrozimtaldehyd, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd, alpha-n-Hexylzimtaldehyd, m-Cymene-7-carboxaldehyd, alpha-Methylphenylacetaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl octanal, Undecenal, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexene-1-carboxaldehyd, 4-(3)-(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexen-carboxaldehyd, 1-Dodecanal, 2,4-Dimethylcyclohexene-3-carboxaldehyd, 4-(4-Hydroxy-4-methyl pentyl)-3-cyclohexene-1-carboxaldehyd, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-1-al, 2-Methyl undecanal, 2-Methyl decanal, 1-nonanal, 1-Octanal, 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal, 2-Methyl-3-(4-tertbutyl)propanal, 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-Dimethylpropanal, 3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylpropanal, Methylnonylacetaldehyd, 2-Phenylpropan-1-al, 3-Phenylprop-2-en-1-al, 3-Phenyl-2-pentylprop-2-en-1-al, 3-Phenyl-2-hexylprop-2-enal, 3-(4-Isopropylphenyl)-2-methylpropan-1-al, 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropan-1-al, 3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-propanal, 3-(3,4-Methylenedioxy-phenyl)-2-methylpropan-1-al, 3-(4-Ethylphenyl)-2,2-dimethylpropanal, 3-(3-Isopropylphenyl)-butan-1-al, 2,6-Dimethylhept-5-en-1-al, Dihydrozimtaldehyd, 1-methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexene-1-carboxaldehyd, 5 oder 6 Methoxyhexahydro-4,7-methanoindan-1 oder 2-carboxyaldehyd, 3,7-Dimethyloctan-1-al, 1-Undecanal, 10-Undecen-1-al, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 1-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexene-carboxyaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyl-octanal; trans-4-decenal, 2,6-Nonadienal, para-Tolylacetaldehyd; 4-Methylphenylacetaldehyd, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, ortho-Methoxy-

zimtaldehyd, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclohexenecarboxaldehyd, 3,7-Dimethyl-2-methylene-6-octenal, Phenoxyacetaldehyd; 5,9-Dimethyl-4,8-decadienal, Peony aldehyd

**[0052]** (6,10-dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-yl), Hexahydro-4,7-methanoindan-1-carboxaldehyd, Octanal, 2-Methyl octanal, alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)benzeneacetaldehyd, 6,6-Dimethyl-2-norpinene-2-propionaldehyd, para Methyl phenoxy acetaldehyd, 2-methyl-3-phenyl-2-propen-1-ol, 3,5,5-Trimethylhexanal, Hexahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 3-Propyl-bicyclo[2.2.1]-hept-5-ene-2-carbaldehyd, 9-Decenal, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanal, Methylonyl acetaldehyd, 1-p-Menthene-q-carboxaldehyd, Citral oder Gemische davon, Lilial citral, 1-Decanal, n-Undecanal, n-Do-decanal, Florhydral, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd 4-Methoxybenzaldehyde, 3-Methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde, 3,4-Methylenedioxybenzaldehyd und 3,4-Dimethoxybenzaldehyd und Gemische davon. Wie vorstehend beispielhaft ausgeführt, können die Duftaldehyde und Duftketone eine aliphatische, cycloaliphatische, aromatische, ethylenisch ungesättigte Struktur oder eine Kombination dieser Strukturen aufweisen. Es können ferner weitere Heteroatome oder polycyclische Strukturen vorliegen. Die Strukturen können geeignete Substituenten wie Hydroxyl- oder Aminogruppen aufweisen. Für weitere geeignete Duftstoffe, ausgewählt aus Aldehyden und Ketonen, wird auf Steffen Arctander "Published 1960 and 1969 respectively, Reprinted 2000 ISBN: Aroma Chemicals Vol. 1: 0-931710-37-5, Aroma Chemicals Vol. 2: 0-931710-38-3", verwiesen.

**[0053]** Geeignete Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind beispielsweise Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyryl, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmacylat. Riechstoffverbindungen vom Typ der Kohlenwasserstoffen sind z.B. Terpene wie Limonen und Pinen. Geeignete Duftstoffe vom Typ Ether sind beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan. Geeignete Duftstoffalkohole sind beispielsweise 10-Undecen-1-ol, 2,6-Dimethylheptan-2-ol, 2-Methylbutanol, 2-Methylpentanol, 2-Phenoxyethanol, 2-Phenylpropanol, 2-tert-Butylcyclohexanol, 3,5,5-Trimethylcyclohexanol, 3-Hexanol, 3-Methyl-5-phenylpentanol, 3-Octanol, 1-Octen-3-ol, 3-Phenylpropanol, 4-Heptenol, 4-Isopropylcyclohexanol, 4-tert-Butylcyclohexanol, 6,8-Dimethyl-2-nonanol, 6-Nonen-1-ol, 9-Decen-1-ol, alpha-Methylbenzylalkohol, alpha-Terpineol, Amylsalicylat, Benzylalkohol, Benzylsalicylat, beta-Terpineol, Butylsalicylat, Citronellol, Cyclohexylsalicylat, Decanol, Dihydromyrcenol, Dimethylbenzylcarbinol, Dimethylheptanol, Dimethyloctanol, Ethylsalicylat, Ethylvanilin, Anethol, Eugenol, Geraniol, Heptanol, Hexylsalicylat, Isoborneol, Isoeugenol, Isopulegol, Linalool, Menthol, Myrtenol, n-Hexanol, Nerol, Nonanol, Octanol, para-Menthan-7-ol, Phenylethylalkohol, Phenol, Phenylsalicylat, Tetrahydrogeraniol, Tetrahydrolinalool, Thymol, trans-2-cis-6-Nonadienol, trans-2-Nonen-1-ol, trans-2-Octenol, Undecanol, Vanillin, Zimtalkohol, wobei, wenn mehrere Duftstoffalkohole vorhanden sind, diese unabhängig voneinander ausgewählt sein können.

**[0054]** Duftstoffe bzw. Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische sein, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassaöl, Kiefernadelöl, Kopaivabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limette-öl, Mandarinenoel, Melissenöl, Moschuskerneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-öl, Y-sop-öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl.

**[0055]** Ebenfalls als Duftstoff geeignet sind sogenannte Duftstoffvorläufer (Pro-Drug). Bei dieser Klasse von Verbindungen handelt es sich um Verbindungen, welche durch das Aufbrechen einer chemischen Bindung, beispielsweise durch Hydrolyse, ein erwünschtes Geruchs- und/oder Duftstoffmolekül freisetzt. Typischerweise wird zur Bildung eines Duftstoffvorläufers ein gewünschtes Duftstoffrohmaterial chemisch mit einem Träger, vorzugsweise einem geringfügig flüchtigen oder mäßig flüchtigen Träger, verbunden. Die Kombination führt zu einem weniger flüchtigen und stärker hydrophoben Duftstoffvorläufer mit verbesserter Anlagerung auf Stoffen. Der Duftstoff wird danach durch Aufbrechen der Bindung zwischen dem Duftstoffrohmaterial und dem Träger freigesetzt, beispielsweise durch eine Veränderung des pH-Werts (z. B. durch Transpiration beim Tragen), Luftfeuchtigkeit, Wärme und/oder Sonnenlicht während der Lagerung oder des Trocknens auf der Wäscheleine.

**[0056]** Das Duftstoffrohmaterial für Verwendung in Duftstoffvorläufern sind typischerweise gesättigte oder ungesättigte, flüchtige Verbindungen, die einen Alkohol, einen Aldehyd und/oder eine Ketongruppe enthalten. Zu den hierin nützlichen Duftstoffrohmaterialien gehören jegliche wohlriechenden Substanzen oder Mischungen von Substanzen, die bereits oben beschrieben wurden.

**[0057]** Besondere vorteilhafte, einsetzbare Duftstoffvorläufer gehorchen der Formel (III)



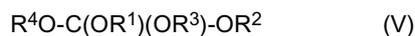
worin R Wasserstoff, lineares C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, cyclisches C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigtes cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, lineares C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl und Mischungen hiervon bedeutet; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig lineares, verzweigtes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; lineares, verzweigtes oder substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl; substituiertes oder unsubstituiertes, cyclisches C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; substituiertes oder substituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenoxy; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenoxyalkyl; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenaryl; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-Aryloxy; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenoxyaryl; C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Oxyalkylenaryl und Mischungen hiervon bedeuten. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

**[0058]** Weitere besonders vorteilhafte, einsetzbare Duftstoffvorläufer, sind Acetale oder Ketale, vorzugsweise gehörend der Formel (IV)



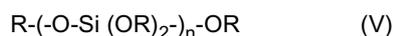
worin R lineares C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigtes cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, lineares C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl und Mischungen hiervon ist; R<sup>1</sup> Wasserstoff oder R ist; R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig voneinander gewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus lineares C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, cyclisches C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, verzweigtes cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, lineares C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, verzweigtes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, verzweigtes cyclisches C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, substituiertes C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl und Mischungen hiervon. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

**[0059]** Weitere besonders vorteilhafte, einsetzbare Duftstoffvorläufer gehorchen der Formel (V)



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander lineares, verzweigtes oder substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; lineares, verzweigtes oder substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl; substituiertes oder unsubstituiertes, cyclisches C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenoxy; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenoxyalkyl; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenaryl; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>32</sub>-Aryloxy; substituiertes oder unsubstituiertes C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylenoxyaryl; C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Oxyalkylenaryl; und Mischungen hiervon sind. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

**[0060]** Besonders bevorzugt ist es, wenn die eingesetzten Riechstoffe Kieselsäureester-Mischungen umfassen. Kieselsäureester werden beispielsweise durch die Formel (V)



beschrieben, wobei R unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe, die H, die geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffreste und die Duftstoffalkoholreste und/oder Biozidalkoholreste enthält, und m Werte aus dem Bereich 1 bis 20 und n Werte aus dem Bereich 2 bis 100 annimmt. Vorzugsweise enthalten die Kieselsäureester der Formeln zumindest einen Duftstoffalkoholrest und/oder Biozidalkoholrest.

**[0061]** Die Kieselsäureester-Mischungen können verkapselt, aber auch unverkapselt zum Einsatz kommen. Die Anwesenheit von Kieselsäureester-Mischungen führt oftmals dazu, dass der erzielbare Duftedruck, sowohl was Gefallen als auch Intensität anbetrifft, noch weiter verbessert werden kann. Der Duftedruck ist nicht nur qualitativ, d. h. das Gefallen anbetreffend, besser, sondern hält auch länger an.

**[0062]** Die Kieselsäureester-Mischungen können auch in den Mikrokapseln enthalten sein. Wenn die Kieselsäureester-Mischungen in den Mikrokapseln vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% der gesamten verkapselten Riechstoffmenge ausmachen, Gew.-% bezogen auf die Menge der verkapselten Riechstoffe, so liegt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung vor, welche eine weitere Verbesserung des angestrebten Wohlgeruchseffektes nach dem Trocknen bewirkt.

**[0063]** Besonders geeignete Duftstoffvorläufer sind Reaktionsprodukte von Verbindungen, die mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe umfassen, beispielsweise einem aminofunktionellen Polymer, insbesondere einem aminofunktionellen Silikon, und einem Duftstoffbestandteil, der aus Keton, Aldehyd und Mischungen davon aus-

gewählt ist. Der Einsatz solcher Substanzen, insbesondere in (vorzugsweise wasserunlöslichen) Mikrokapseln, entspricht einer bevorzugten Ausführungsform der

**[0064]** Die Gesamtmenge von Duftstoffen im erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise zwischen 0.01 und 5 Gew.%, besonders vorzugsweise zwischen 0.1 und 3 Gew.% sowie ganz besonders bevorzugt zwischen 0.5 und 2 Gew. % bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.

**[0065]** Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Duftstoffe (aus den verschiedenen oben genannten Duftstoffklassen) verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. In diesem Fall ist die Gesamtmenge des mindestens einen Duftstoffs die Menge aller Duftstoffe in der Mischung zusammen bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels.

**[0066]** Diese Duftstoffe und Parfümöle liegen vorzugsweise verkapselt vor, so dass das erfindungsgemäße Stabilisierungssystem für Kapseln hierauf Anwendung findet.

## Flüssige Waschmittel

**[0067]** Die flüssigen Waschmittel können weitere handelsübliche Bestandteile aufweisen, wie beispielsweise Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichmittelaktivatoren, Verdickungsmittel, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Farb- und Duftstoffe, Schaumhhibitoren, Antiredepositionsmittel, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmittel, antimikrobielle Wirkstoffe, Konservierungsmittel, Antioxidantien, Antistatika, UV-Adsorber, Schwermetallkomplexbildner und dergleichen. Diese Hilfsstoffe werden im Folgenden näher beschrieben:

### A. Tenside

**[0068]** Als Tenside zur Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel können neben den nichtionischen Tensiden auch Anion-, Kation-, Ampho- und/oder Niotenside und verzweigte Alkylsulfaten verwendet werden.

**[0069]** 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, C13-5-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 C12-4-Alkohol mit 3 EO und C12-8-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

**[0070]** (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 Blockcopolymeren 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.

**[0071]** Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)Z, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, 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 Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

**[0072]** Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können zur Herstellung der Wasch- oder Reinigungsmittel geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

**[0073]** Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel R-CO-N(R1)-[Z], 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. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel R-CO-N(R1-O-R2 [Z], 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. [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 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

**[0074]** 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.

**[0075]** Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C9-3-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C12-8-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 C12-8-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von alpha-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die alpha-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

**[0076]** Auch geeignet sind Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%. Insbesondere sind alpha-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der alpha-Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

**[0077]** Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

**[0078]** Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmittinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

**[0079]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C12-C18-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C10-C20-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere 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 C12-C16-Alkylsulfate und C12-C15-Alkylsulfate sowie C14-C15-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, die beispielsweise als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN(R) erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

**[0080]** Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C7-21-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C9-11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C12-18-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.

**[0081]** Weitere geeignete Aniontenside 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 C8-18-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)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

**[0082]** 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 Talgfettsäu-

ren, abgeleitete Seifengemische.

**[0083]** 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.

**[0084]** Der Gehalt bevorzugter flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt 1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 25 Gew.% und insbesondere 5 bis 22 Gew.%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel. Es ist besonders bevorzugt, dass die Menge an Fettsäureseife mindestens 2 Gew.% und besonders bevorzugt mindestens 3 Gew.% und insbesondere bevorzugt mindestens 4 Gew.% beträgt.

**[0085]** Als weitere Tenside kommen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

**[0086]** Gemini-Tenside zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkoholbis- und Trimeralkohol-trisulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A- 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

**[0087]** Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden. Der Gesamt-Tensidgehalt 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.

## B. Gerüststoffe

**[0088]** Als Gerüststoffe bzw. Builder, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, organische Co-builder, Phosphate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

**[0089]** 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. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl beta- als auch delta- Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

**[0090]** 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, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

**[0091]** Ein verwendbarer feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP TM (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-Kristallinat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma SASOL unter dem Markennamen VEGOBOND AX(R) vertrieben wird und durch die Formel  $n\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-n)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-2,5) \cdot \text{SiO}_2 \cdot (3,5-5,5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , beschrieben werden kann

entspricht. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Messmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.%, insbesondere 20 bis 22 Gew.% an gebundenem Wasser.

**[0092]** 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.

**[0093]** Als Builder sind organische Co-builder geeignet, insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, sowie Phosphonate.

**[0094]** Polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol. Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M<sub>w</sub> der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

**[0095]** Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

**[0096]** Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol.

**[0097]** Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

**[0098]** Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

**[0099]** Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Co-builder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

**[0100]** Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

**[0101]** Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weissdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

**[0102]** Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C6 des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0103]** Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB 9,419,091 B1 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte

Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 032202 A, EP 0427349 A, EP 0472042 A und EP 0542496 A sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 1992/018542 A, WO 1993/008251 A, WO 1994/028030 A, WO 1995/007303 A, WO 1995/012619 A und WO 1995/020608 A bekannt. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

**[0104]** Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP 0150930 A und der japanischen Patentanmeldung JP 1993/339896 A beschrieben werden.

**[0105]** Weitere brauchbare organische Co-builder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Co-builder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 1995/020029 A beschrieben.

**[0106]** Eine weitere Substanzklasse mit Co-buildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Co-builder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Wasch- und Reinigungsmittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zur Herstellung der Mittel zu verwenden.

**[0107]** Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Co-builder eingesetzt werden.

**[0108]** Weitere brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind auch die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

**[0109]** Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

### C. Bleichmittel und Bleichkatalysatoren

**[0110]** Unter den als Bleichmitteln dienenden, in Wasser H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernden Verbindungen haben das Natriumperbortetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (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), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran. Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Textilbehandlungsmittel 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-Amminokomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

#### 5 D. Verdickungsmittel

[0111] Ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel kann ein Verdickungsmittel enthalten. 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, Polysen, 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.

[0112] 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<sup>®</sup>, z.B. Polygel DA, und von der Fa. B.F. Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol<sup>®</sup> 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 and Haas unter den Handelsnamen Aculyn<sup>®</sup> und Acusol<sup>®</sup> sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego<sup>®</sup> 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/C10-30Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. B.F. Goodrich unter dem Handelsnamen Carbopol<sup>®</sup> erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C10-30Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473).

[0113] Ein weiteres bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan Gum, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit beta-1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan Gums bestimmt. Als Verdickungsmittel kommt insbesondere auch ein Fettalkohol in Frage. Fettalkohole können verzweigt oder nichtverzweigt sowie nativen Ursprungs oder petrochemischen Ursprungs sein. Bevorzugte Fettalkohole haben eine C-Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 12 bis 18. Bevorzugt werden Mischungen unterschiedlicher C-Kettenlängen, wie Talgfettalkohol oder Kokosfettalkohol, eingesetzt. Beispiele sind Lorol<sup>®</sup> Spezial (C12-14-ROH) oder Lorol<sup>®</sup> Technisch (C12-18-ROH) (beide ex Cognis). Bevorzugte flüssige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten bezogen auf das gesamte Mittel 0.01 bis 3 Gew.% und vorzugsweise 0.1 bis 1 Gew.% Verdickungsmittel. Die Menge an eingesetztem Verdickungsmittel ist dabei abhängig von der Art des Verdickungsmittels und dem gewünschten Grad der Verdickung.

#### E. Enzyme

[0114] Die Wasch- und Reinigungsmittel können Enzyme in verkapselter Form und/oder direkt in den Wasch- und Reinigungsmitteln 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, Hemicellulase, Cutinasen, beta-Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Perhydrolasen und/oder Laccasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie Protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen

vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und p-Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

**[0115]** Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, der Enzymflüssigformulierung(en) oder der Enzymgranulate direkt in Wasch- und Reinigungsmittel kann beispielsweise etwa 0,01 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0.12 bis etwa 2.5 Gew.% betragen.

**[0116]** Es kann, beispielsweise bei speziellen Wasch- und Reinigungsmitteln für Konsumenten mit Allergien, aber auch bevorzugt sein, dass das Wasch- und Reinigungsmittel keine Enzyme enthält.

#### F. Elektrolyte

**[0117]** Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder MgCl<sub>2</sub> in den Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt. Der Anteil an Elektrolyten in den Wasch- und Reinigungsmittel beträgt üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

#### G. Lösungsmittel

**[0118]** Nichtwässrige Lösungsmittel, die in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.%, bevorzugt aber unter 12 Gew.% und insbesondere unterhalb von 9 Gew.% eingesetzt werden.

#### H. Viskosität

**[0119]** Die Viskosität der Wasch- und Reinigungsmittel in flüssiger Form kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt für flüssige Waschmittel vorzugsweise im Bereich von 500 bis 5000 mPas. Bevorzugte weisen flüssige Wasch- und Reinigungsmitteln Viskositäten von 700 bis 4000 mPas auf, wobei Werte zwischen 1000 und 3000 mPas besonders bevorzugt sind. Die Viskosität von Weichspülern beträgt vorzugsweise 20 bis 4000 mPas, wobei Werte zwischen 40 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt liegt die Viskosität von Weichspülern von 40 bis 1000 mPas.

#### I. pH-Stellmittel

**[0120]** Um den pH-Wert der flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln 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. Der pH-Wert von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln liegt bevorzugt zwischen 4 und 10 und bevorzugt zwischen 5.5 und 8.5. Der pH-Wert von flüssigen Weichspülern liegt bevorzugt zwischen 1 und 6 und bevorzugt zwischen 1.5 und 3.5.

**J. Farbstoffe**

[0121] Um den ästhetischen Eindruck der Textilbehandlungsmittel 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 Wasch- und Reinigungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

**K. Antiredepositionsmittel**

[0122] Geeignete Soil-Release-Polymere, die auch als "Antiredepositionsmittel" 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 Polyethylen- und/oder Polypropylenglykoltterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Geeignete Derivate umfassen die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

**L. Optische Aufheller**

[0123] Optische Aufheller (sog. "Weisstöner") können den Wasch- und Reinigungsmitteln zugesetzt werden, um Vergraunungen 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 längenwelliges 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, Dihydrochinolone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0 % und 0.3 Gew.%, bezogen auf das fertige Wasch- und Reinigungsmittel, eingesetzt.

**M. Vergrauungsinhibitoren**

[0124] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0.1 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Wasch- und Reinigungsmitteln, eingesetzt.

**N. Knitterschuttmittel**

[0125] 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 Wasch- und Reinigungsmittel synthetische Knitterschuttmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolesteren, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

**O. Antimikrobielle Wirkstoffe**

[0126] Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die Wasch- und Reinigungsmitteln 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 erfindungsgemä-

ßen Wasch- und Reinigungsmitteln auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

#### P. Konservierungsmittel

5 [0127] Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können Konservierungsmittel enthalten, wobei vorzugsweise nur solche eingesetzt werden, die kein oder nur ein geringes hautsensibilisierendes Potential besitzen. Beispiele sind Sorbinsäure und seine Salze, Benzoessäure und seine Salze, Salicylsäure und seine Salze, Phenoxyethanol, 3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate, Natrium N-(hydroxymethyl)glycinat, Biphenyl-2-ol sowie Mischungen davon. Ein geeignetes Konservierungsmittel stellt die lösungsmittelfreie, wässrige Kombination von Diazolidinylharnstoff, Natriumbenzoat und Kaliumsorbat (erhältlich als Euxyl® K 500ex Schülke and Mayr) dar, welches in einem pH-Bereich bis 7 eingesetzt werden kann. Insbesondere eignen sich Konservierungsmittel auf Basis von organischen Säuren und/oder deren Salzen zur Konservierung der erfindungsgemäßen, hautfreundlichen Wasch- und Reinigungsmittel.

#### Q. Antioxidantien

15 [0128] Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Wasch- und Reinigungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächengebilden zu verhindern, können die Wasch- und Reinigungsmittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite, Phosphonate und Vitamin E.

#### R. Antistatika

25 [0129] Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Wasch- und Reinigungsmitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden 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. Lauryl-(bzw. Stearyl-)dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für textile Flächengebilde bzw. als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

#### S. Schauminhibitoren

35 [0130] Zur Verbesserung der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächengebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächengebilde können in den Textilbehandlungsmitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Wasch- und Reinigungsmittel durch ihre schaumhemmenden 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 Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt werden können.

#### T. UV-Absorber

45 [0131] Schließlich können die 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 Deaktivierung 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.

#### U. Schwermetallkomplexbildner

55 [0132] 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 Alkalimetall-

salze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten. Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten Textilbehandlungsmitteln 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-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(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.

### Herstellung der Zubereitungen

**[0133]** Die Herstellung der flüssigen Waschmittel erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren in dem beispielsweise die Bestandteile einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nicht-wässrige Lösungsmittel und Tenside, zweckmäßigerweise vorgelegt werden und die weiteren Bestandteile portionsweise hinzugefügt werden. So können flüssige Wasch- und Reinigungsmittel hergestellt werden, indem die sauren Komponenten wie beispielsweise die linearen Alkylsulfonate, Zitronensäure, Borsäure, Phosphonsäure, die Fettalkoholethersulfate, usw. und die nichtionischen Tenside vorgelegt werden. Die Lösungsmittelkomponente wird vorzugsweise auch zu diesem Zeitpunkt hinzugegeben, die Zugabe kann aber auch zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Zu diesen Komponenten wird das Polyacrylat gegeben. 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 restlichen Lösungsmittel des wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel zu der Mischung gegeben und der pH-Wert auf ungefähr 8,5 eingestellt. Abschließend können die zu dispergierenden Partikel zugegeben und durch Mischen homogen in dem wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel verteilt werden.

**[0134]** Bei den erfindungsgemäßen Mitteln handelt es sich vorzugsweise um Waschmittel, die sowohl für manuelle oder maschinelle Wäsche, insbesondere von Textilien geeignet sind. Es kann sich auch um Wasch- oder Reinigungsmittel für den industriellen Bereich oder für den Haushaltsbereich handeln. Reinigungsmittel können beispielsweise auch zur Reinigung harter Oberflächen eingesetzt werden. Es kann sich dabei beispielsweise um Geschirreinigungsmittel handeln, die zur manuellen oder maschinellen Reinigung von Geschirr eingesetzt werden. Es kann sich auch um übliche Industrie- oder Haushaltsreiniger handeln, mit denen harte Oberflächen wie Möbeloberflächen, Fliesen, Kacheln, Wand- und Bodenbeläge gereinigt werden. Als harte Oberflächen kommen neben Geschirr auch alle übrigen harten Oberflächen, insbesondere aus Glas, Keramik, Kunststoff oder Metall, in Haushalt und Gewerbe in Frage.

**[0135]** Dabei handelt es sich bei den Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt um flüssige Formulierungen, wobei es sich um Lösungen, Emulsionen, Dispersionen Suspensionen, Mikroemulsionen, Gels oder Pasten handeln kann.

**[0136]** Als Oberflächenbehandlungsmittel kann das Mittel dementsprechend übliche Inhaltsstoffe von Reinigungsmitteln in üblichen Mengen enthalten. Beispielsweise können Oberflächenbehandlungsmittel als Reinigungsmittel, Alkylethersulfate, Alkyl- und/oder Arylsulfonate, Alkylsulfate, Amphotenside, Anionentenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, Lösungsmittel, Verdickungsmittel, Dicarbonsäure (salze) und weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

**[0137]** Diese zusätzlichen Inhaltsstoffe sind teilweise bereits vorne näher erläutert und gelten hier ebenfalls für den Einsatz in Reinigungsmitteln (siehe z.B. nichtionische Tenside). Als Hilfs- und Zusatzstoffe können - insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Henkel KGaA, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Henkel KGaA), SRP (soil repellent polymers), PEG-Terephthalate, Farbstoffe, Bleichmittel (z. B. Wasserstoffperoxid), Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol(CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als BootsBronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist) sowie Hautgefühlverbessernde oder pflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2, Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Polypropylenglykol, Nutrilan™ Chitosan™, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe, in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.% enthalten sein. Zur Leistungssteigerung können geringe Mengen Enzyme eingesetzt werden. Bevorzugt sind Proteasen (z.B. BLAP (Henkel), Savinase (NOVO), Durazym (NOVO), Maxapemm, etc.), Amylasen (z.B. Fermamyl (NOVO), etc.), Lipasen (z.B. Lipolase (NOVO), etc.), Peroxidasen, Glucanasen, Cellulasen, Mannasen, usw., in Mengen von vorzugsweise 0.001 bis 1.5 Gew.% und besonders bevorzugt weniger als 0.5 Gew.%.

### Kapseln

**[0138]** Das Stabilisierungssystem der vorliegenden Erfindung wird angewendet auf Kapseln, die Wirk- und Inhaltsstoffe enthalten. Die Kapseln in der vorliegenden Erfindung können dabei Partikel, Mikrokapseln oder Speckles aber auch

Granulate, Compounds und Duftperlen sein, wobei Mikrokapseln oder Speckles bevorzugt sind.

**[0139]** Unter dem Begriff "Mikrokapsel" werden Aggregate verstanden, die mindestens einen festen oder flüssigen Kern enthalten, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist. Üblicherweise handelt es sich um mit filmbildenden Polymeren umhüllte feindisperse flüssige oder feste Phasen, bei deren Herstellung sich die Polymere nach Emulgierung und Koazervation oder Grenzflächenpolymerisation auf dem einzuhüllenden Material niederschlagen. Die mikroskopisch kleinen Kapseln lassen sich wie Pulver trocknen. Neben einkernigen Mikrokapseln sind auch mehrkernige Aggregate, auch Mikrosphären genannt, bekannt, die zwei oder mehr Kerne im kontinuierlichen Hüllmaterial verteilt enthalten. Ein- oder mehrkernige Mikrokapseln können zudem von einer zusätzlichen zweiten, dritten etc. Hülle umschlossen sein. Bevorzugt sind einkernige Mikrokapseln mit einer kontinuierlichen Hülle. Die Hülle kann aus natürlichen, halbsynthetischen oder synthetischen Materialien bestehen. Natürliche Hüllmaterialien sind beispielsweise Gummi arabicum, Agar Agar, Agarose, Maltodextrine, Alginsäure bzw. ihre Salze, z.B. Natrium- oder Calciumalginat, Fette und Fettsäuren, Cetylalkohol, Collagen, Chitosan, Lecithine, Gelatine, Albumin, Schellack, Polysaccharide, wie Stärke oder Dextran, Sucrose und Wachse. Halbsynthetische Hüllmaterialien sind unter anderem chemisch modifizierte Cellulosen, insbesondere Celluloseester und -ether, z.B. Celluloseacetat, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, sowie Stärkederivate, insbesondere Stärkeether und -ester. Synthetische Hüllmaterialien sind beispielsweise Polymere wie Polyacrylate, Polyamide, Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

**[0140]** Vorzugsweise handelt es sich bei den Kapseln um Mikrokapseln, die ein wasserunlösliches Wandmaterial aufweisen, vorzugsweise Polyurethane, Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polysaccharide, Epoxydharze, Silikonharze und/oder Polykondensationsprodukte aus Carbonyl-Verbindungen und NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen umfasst.

**[0141]** Das Vorgehen bei der Mikrokapselherstellung als solches ist dem Fachmann wohlbekannt. Geeignete Verfahren zur Mikrokapselherstellung sind dem Fachmann vertraut und sind z. B. in US 3,870,52, in US 3,516,941, in US 3,415,758 oder auch in EP 0026914 A1 beschrieben. Letztgenannte beschreibt beispielsweise die Mikrokapselherstellung durch säureinduzierte Kondensation von Melamin-Formaldehyd-Vorkondensaten und/oder deren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylethern in Wasser, in dem das den Kapselkern bildende hydrophobe Material dispergiert ist, in Gegenwart eines Schutzkolloids.

**[0142]** Bevorzugt können beispielsweise Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln eingesetzt werden, z. B. erhältlich von der 3M Corporation oder der BASF.

**[0143]** Geeignete Mikrokapseln werden z. B. auch in WO 2001/049817 A2 beschrieben.

**[0144]** Die Mikrokapseln sind nach im Stand der Technik bekannten Verfahren zugänglich, wobei der Koazervation und der Grenzflächenpolymerisation die größte Bedeutung zukommt. Als Mikrokapseln lassen sich sämtliche auf dem Markt angebotenen tensidstabilen Mikrokapseln einsetzen, beispielsweise die Handelsprodukte (in Klammern angegeben ist jeweils das Hüllmaterial) Hallcrest Microcapsules (Gelatine, Gummi Arabicum), Coletica Thalaspheeres (maritimes Collagen), Lipotec Millicapseln (Alginsäure, Agar-Agar), Induchem Unispheres (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose); Unicerin C30 (Lactose, mikrokristalline Cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose), Kobo Glycospheres (modifizierte Stärke, Fettsäureester, Phospholipide), Softspheres (modifiziertes Agar Agar) und Kuhs Probiol Nanospheres (Phospholipide).

**[0145]** Alternativ können auch Partikel eingesetzt werden, die keine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, sondern in denen der Wirkstoff in einer Matrix aus einem matrix-bildenden Material verteilt ist. Solche Partikel werden auch als "Speckles" bezeichnet.

**[0146]** Ein bevorzugtes matrix-bildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginat-basierter Speckles wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff bzw. die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem Ca<sup>2+</sup>-Ionen oder Al<sup>3+</sup>-Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet. Es kann vorteilhaft sein, dass die Alginat-basierten Speckles anschließend mit Wasser gewaschen und dann in einer wässrigen Lösung mit einem Komplexbildner gewaschen werden, um freie Ca<sup>2+</sup>-Ionen oder freie Al<sup>3+</sup>-Ionen, welche unerwünschte Wechselwirkungen mit Inhaltsstoffen des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, z.B. den Fettsäureseifen, eingehen können, auszuwaschen. Anschließend werden die Alginat-basierten Speckles noch mal mit Wasser gewaschen, um überschüssigen Komplexbildner zu entfernen. Alternativ können anstelle von Alginat andere, matrix-bildende Materialien eingesetzt werden. Beispiele für matrix-bildende Materialien umfassen Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Polymethacrylat, Polylysin, Poloxamer, Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure, Polyethylenoxid, Polyethoxyoxazolin, Albumin, Gelatine, Acacia, Chitosan, Cellulose, Dextran, Ficol<sup>®</sup>, Stärke, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hyaluronsäure, Carboxymethylcellulose, Carboxymethylcellulose, deacetyliertes Chitosan, Dextransulfat und Derivate dieser Materialien. Die Matrixbildung erfolgt bei diesen Materialien beispielsweise über Gelierung, Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen oder Polyelektrolyt-Metallion-Wechselwirkungen und ist im Stand der Technik genauso wie die Herstellung von Partikeln mit diesen matrix-bildenden Materialien wohl bekannt.

**[0147]** Die Partikel können stabil in den wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Mittel bei Raumtemperatur und bei 40 °C über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und

bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Mittel aufrahmen oder sedimentieren

**[0148]** 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 0.1 nm (visuell nicht als Kapsel erkennbar) und 1000  $\mu\text{m}$  liegen. Bevorzugt einsetzbare Mikrokapseln weisen mittlere Durchmesser im Bereich von 0.1 bis 1.000  $\mu\text{m}$  auf, vorzugsweise zwischen 1 und 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 5 und 75  $\mu\text{m}$ , z. B. 10-50  $\mu\text{m}$ . Die den Kern bzw. (gefüllten) Hohlraum umschließende Schale der Mikrokapseln hat eine durchschnittliche Dicke im Bereich zwischen rund 75 und 300 nm, vorzugsweise zwischen rund 80 nm und etwa 250 nm, insbesondere zwischen rund 90 nm und etwa 200 nm. Mikrokapseln, die vorgenannte Parameter erfüllen, werden in Wasch- und Reinigungsmittel besonders gut stabilisiert und zeigen also gute Ergebnisse im Sinne der Erfindung.

**[0149]** Im Inneren der Kapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Kapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Farb- und Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Schauminhibitoren und UV-Absorber befinden. Zusätzlich können die Kapseln der wässrigen flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel kationische Tenside, Vitamine, Proteine, Konservierungsmittel, Waschkraftverstärker oder Perlglanzgeber enthalten. Die Füllungen der Kapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen bzw. Suspensionen sein.

**[0150]** Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Kapseln erfolgt üblicherweise während der Anwendung der sie enthaltenden Mittel durch Zerstörung der Hülle bzw. der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel gleiche oder verschiedene Kapseln in Mengen von 0.01 bis 10 Gew%, insbesondere 0.03 bis 5 Gew% und äußerst bevorzugt 0.05 bis 2.5 Gew%.

**[0151]** Die erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln mit Kapseln sind trüb und weisen keinen Bodensatz auf.

**[0152]** Die vorliegende Erfindung umfasst ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel, bei dem man ein Gemisch aus unterschiedlichen Duftstoffen, welche verkapselt vorliegen und mindestens einem Rheologie-Modifizierer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Schichtsilikaten, Polyacrylaten oder Mischungen daraus in ein Wasch- und Reinigungsmittel einarbeitet.

**[0153]** Ferner umfasst die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei der Rheologie-Modifizierer aus Castorölen und / oder Castorwachsen in einem ersten Schritt (a) in einem Lösungsmittel eingerührt wird. Als Lösungsmittel geeignet sind wässrige Lösungen, wie Tensidlösungen und / oder alkoholische. Bevorzugt sind es Lösungsmittel, die für Wasch- und Reinigungsmittel typisch sind und bereits oben beschrieben wurden. Vorzugsweise wird die komplette Menge an Rheologie-Modifizierer im Lösungsmittel eingerührt, und dann in einem zweiten Schritt b) das Gemisch bis zum Schmelzpunkt des Rheologie-Modifizierers erhitzt. Bevorzugt wird das Gemisch erhitzt auf mindestens 85°C, vorzugsweise von 85°C bis 90°C bzw. von 85°C bis 88°C. Der Rheologie-Modifizierer liegt bei diesen Temperaturen dann bevorzugt geschmolzen im Lösungsmittel vor. Anschließend wird in einem Schritt c) die Mischung auf 40°C unter Rühren abgekühlt und dann in einem Schritt d) die Mischung zu einer Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung zugegeben.

**[0154]** Die Verfahrensschritte können selbstverständlich auch modifiziert werden, beispielsweise, indem erst nur ein Teil des Rheologie-Modifizierers im Lösungsmittel eingerührt, erhitzt und so vorgelöst wird. Weitere Modifizierungen können in der Dauer des Heizzeitraumes, des Abkühlungszeitraums, und der Rührgeschwindigkeit des Gemisches liegen, die jedoch zum selben Ergebnis führen, nämlich ein Gemisch mit einem vorgelösten Rheologie-Modifizierer. Selbstverständlich kann dieses Gemisch entweder zu einer Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung zugegeben werden, oder umgekehrt, die Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung zu der Mischung zugegeben werden. Die Reihenfolge der Zugabe unterliegt hier keinen Beschränkungen.

**[0155]** Ebenso umfasst die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, die eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat umfasst, zur Stabilisierung von Duftstoffkapseln in Wasch- und Reinigungsmittel.

**[0156]** Bei dem Schichtsilikat handelt es sich um ein Gemisch, dass folgende Zusammensetzung aufweist: : etwa 40 bis 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , etwa 20 bis 30 Gew.-%  $\text{MgO}$ , etwa 0.3 bis 0.9 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , etwa 1.5 bis 3 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , wobei ein solches Schichtsilikat vorzugsweise ein BET von etwa 345 bis 390  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist. Vorzugsweise geeignete Silikate bestehen aus einem Gemisch aus mehreren Komponenten, vorzugsweise etwa 50 bis 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 25 bis 28 Gew.-%  $\text{MgO}$ , etwa 0.5 bis 0.8 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , etwa 2.0 bis 2.8 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und weisen vorzugsweise ein BET von etwa 355 bis 380  $\text{m}^2/\text{g}$  auf. Ganz besonders bevorzugt sind Schichtsilikate, die aus 59.5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 27.5 Gew.-%  $\text{MgO}$ , 0.8 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$  und 2.8%  $\text{Na}_2\text{O}$  bestehen und ein BET von 370  $\text{m}^2/\text{g}$  und einen pH-Wert von 9.8 (2% Suspension) aufweisen. Derartige Zusammensetzungen sind unter dem Handelsnamen Laponite<sup>®</sup> bekannt von Rockwood, besonders bevorzugt für die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist das Produkt Laponite<sup>®</sup> OG oder RD.

**[0157]** Bevorzugt handelt es sich beim Polyacrylat um eine Komponente, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend

aus HASE-Polymer, ASE-Polymer, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder Polyacrylatdispersion. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das HASE-Polymer Acrylates/Beneth-25 Methacrylate Copolymer vorzugsweise das Produkt Thixcin® und das Latex Polyacrylat, vorzugsweise das Polygel W 301 und die Polyacrylatemulsion bevorzugt Polygel W400 und die Polyacrylatdispersion bevorzugt Carbopol® Aqua 30 Polymer.

**[0158]** Derartige Mischungen aus Laponite® OG mit Polyacrylaten weisen ausgeprägte synergistische Effekte in der Stabilisierung von Kapseln mit einer durchschnittlichen Teilchengrößenverteilung von 0.1 nm bis 1.000 µm auf, bevorzugt weisen die Kapseln eine durchschnittliche Teilchengrößenverteilung von 1 bis 100 µm, besonders bevorzugt 5 bis 75 µm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 50 µm.

## Beispiele

**[0159]** Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Alle Angaben erfolgen in Gewichtsprozent, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

### Beispiel 1

**[0160]** Herstellung der Beispielrezepturen mit Duftstoffkapseln

#### a) Stabilisierungssystem H1:

Thixcin® wird in eine Menge von 0,2-0,4% in einem Gemisch aus Natriumbenzolsulfonat und Wasser zu gegeben und auf mind. 85°C erwärmt. Anschließend wird das Gemisch gerührt bis die Temperatur ca. 40°C erreicht hat. Zuletzt wird der Rest der Formulierung zu gegeben (Rezeptur in Tabelle 1).

#### b) Stabilisierungssysteme H2 bis H5:

HASE-Polyacrylate bzw. ASE-Polyacrylate (Novethix™ L10 Polymer, Polygel W301, Polygel W400, Carbopol® Aqua 30 Polymer) wird in eine Menge von 0.2 - 1.5% in Kombination mit Lithium-Magnesium-Natriumsilikat (Laponite® OG), in eine Menge von 0.1-0.3% in die Rezeptur (Tabelle 1) eingerührt.

#### c) Vergleichssysteme V1:

Es wird die Basisrezeptur (Tabelle 1) ohne weitere Zusätze verwendet.

#### d) Vergleichssysteme V2 bis V5:

HASE-Polyacrylate bzw. ASE-Polyacrylate (Novethix™ L10 Polymer, Polygel W301, Polygel W400, Carbopol® Aqua 30 Polymer) wird in eine Menge von 0.2 - 1.5% ohne Lithium-Magnesium-Natriumsilikat (Laponite® OG) in die Rezeptur (Tabelle 1) eingerührt.

### Beispiel 2

#### Lagerversuch

**[0161]** Die Waschmittel-Proben wurden in 30ml-Glasflaschen bei 23°C, 5°C und 40°C eingelagert. Nach 1, 2, 3 und 4 Wochen wurden die Proben visuell auf Separation der (Duftstoff-) Kapseln beurteilt. Wurden Separationen beobachtet, wurde die Formulierung als instabil bewertet. Waren keine Separationen zu beobachten, wurde die Probe als stabil bewertet.

**[0162]** Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu entnehmen. Dabei bedeutet (+) = stabil und (-) = instabil.

### Beispiel 3

#### Rheometer-Messung

**[0163]** Die rheologischen Eigenschaften der Proben wurden mit Hilfe eines Rheometers durchgeführt.

**[0164]** Meßbedingungen: 23°C, Kegel/Platte C60/ 2° Ti, CR log 0,011/s-40,00 1/s, CR log 40,00 1/s-0,011/s.

**[0165]** Die Ergebnisse sind der Abbildung 1 zu entnehmen:

**[0166]** Die untere Kurve zeigt den Vergleichsversuch (bezeichnet als V 1.1) und die obere Kurve zeigt die erfindungs-

## EP 2 711 414 A1

gemäß Rezeptur (bezeichnet als V 3.2).

**[0167]** Die Rheologie-Messung zeigt den Anstieg der benötigten Kraft zu Beginn und den Abfall der Kraft zur Mitte der Messung, wonach wiederum ein Anstieg zum Ende folgt. Dies zeigt, dass die Probe während der Ruhephase eine hohe Viskosität aufweist, die durch Krafteinwirkung (Scherwirkung) schnell sinkt und sich in nachfolgender Ruhephase wieder herstellt.

**Tabelle 1**

Basisrezeptur für Waschmittel	
<b>Grundrezeptur</b>	
Natriumbenzolsulfonat (ca. 50%ig)	10,00%
Fettalkoholethoxylat C12-18 9EO	3,00%
Natriumlaurylethersulfat (ca. 28%ig)	40,00%
Natriumlaurylsulfat (ca.35%ig)	10,00%
1,2-Propylenglykol	3,00%
Phosphonate (ca. 30%)	2,00%
Ethanol 96%ig	1,50%
di-Natriumcitrat	2,00%
Parfüm	0,80%
SymCap® Duftstoffkapseln	0,50%
Wasser	Add to 100

**Tabelle 2**

Lagerversuch der Waschmittelproben (Einsatzmengen in %)										
<b>Beispiel</b>	<b>V1</b>	<b>H1</b>	<b>V2</b>	<b>H2</b>	<b>V3</b>	<b>H3</b>	<b>V4</b>	<b>H4</b>	<b>V5</b>	<b>H5</b>
Novethix-L10 Polymer (Lubrizol)			2	2						
Polygel W 301 (3V)					2	2				
Polygel W 400 (3V)							2	2		
Carbopol Aqua 30 (Lubrizol)									2	2
Laponite OG (Rockwood)				0,15		0,15		0,15		0,15
Thixcin R (Elementis)	0.2	0,2								
Ergebnis	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)

**Tabelle 3**

Duftstoffrezeptur des Parfüms der Basisrezeptur	
<b>Komponente</b>	<b>Anteil</b>
ALDEHYD C11 UNDECYLENIC	2,0%
ALDEHYD C12 MNA	6,0%
ALLYLCYCLOHEXYLPROPIONAT	2,0%
ALLYLHEPTYLAT	6,0%
ANETHOL NAT. EX STERNANIS	0,5%
ANISALDEHYD REIN	6,5%

## EP 2 711 414 A1

(fortgesetzt)

Duftstoffrezeptur des Parfüms der Basisrezeptur	
Komponente	Anteil
BORNEOL CRIST.	2,0%
DAMASCONE DELTA	4,5%
EUCALYPTOL NAT.	6,0%
FENCHELOEL AROMATYP SUESS NAT.	4,5%
ISOBORNYLACETAT	24,0%
KAMPFER DL	8,0%
MANZANATE	4,0%
NEROLIN YARA YARA KRIST.	4,0%
NEROLIONE	2,0%
ORANGENOEL BRAS.	6,0%
PATCHOULIOEL ENTF.	2,0%
STYROLYLACETAT	6,0%
VERTOCITRAL	4,0%

### Patentansprüche

1. Stabilisierungssystem für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Kapseln eine durchschnittliche Teilchen- Größenverteilung von 0.1 nm bis 1.000  $\mu\text{m}$  aufweisen und das Stabilisierungssystem mindestens einen Rheologie- Modifizierer umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus.
2. Stabilisierungssystem nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kern der Kapseln Inhaltsstoffe zur Pflege, Konditionierung und/oder Nachbehandlung von Textilien beinhaltet, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Duftstoffe, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzymen, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, anorganischen Salzen, Lösungsmitteln, pH-Stellmitteln, Fluoreszenzmitteln, Farbstoffen, Hydrotopen, Silikonölen, Soil-release-Verbindungen, optischen Aufhellern, Vergrauungsinhibitoren, Knitterschutzmitteln, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Quell- und Schiebefestmitteln, UV-Absorbern, Acidifizierungsmitteln.
3. Stabilisierungssystem nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rheologie-Modifizierer 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate ist oder eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat.
4. Stabilisierungssystem nach einen der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Schichtsilikat die Zusammensetzung 40 bis 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 20 bis 30 Gew.-%  $\text{MgO}$ , 0,3 bis 0,9 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 1,5 bis 3 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und ein BET von 345 bis 390  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist.
5. Stabilisierungssystem nach einen der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyacrylat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus HASE- Polymer, ASE-Polymer, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder Polyacrylatdispersion.
6. Verwendung eines Stabilisierungssystems nach einen der Ansprüche 1 bis 4 für die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel.
7. Verwendung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Inhaltsstoff der Kapseln Duftstoffe darstellen, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der Aldehyde-Duftstoffe, Keton-Duftstoffe, Pro-Drugs oder Mischungen

daraus.

- 5
8. Verwendung nach einen der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Duftstoffkapseln im Wasch- und Reinigungsmittel durch den Rheologie-Modifizierer in der Art stabilisiert werden, dass die Kapseln nicht sedimentieren oder nach oben steigen, sondern in der Schwebelage gehalten werden.
- 10
9. Verwendung von 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate oder eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus HASE-Polymer, ASE-Polymer, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder Polyacrylatdispersion zur Stabilisierung von Duftstoffkapseln in Wasch- und Reinigungsmittel.
- 15
10. Wasch- und Reinigungsmittel, umfassend mindestens einen Rheologie-Modifizierer zur Stabilisierung von Kapseln mit einer durchschnittlichen Teilchen-Größenverteilung von 0.1 nm bis 1.000  $\mu\text{m}$ , wobei der Rheologie-Modifizierer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachsen, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus.
- 20
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach einen der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rheologie-Modifizierer in Mengen von 0.1 Gew.-% bis 50 Gew.-% bezogen auf die gesamte Zubereitung enthalten ist.
- 25
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach mindestens einen der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der der Rheologie-Modifizierer 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate ist oder eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat, wobei das Schichtsilikat die Zusammensetzung 40 bis 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 20 bis 30 Gew.-%  $\text{MgO}$ , 0,3 bis 0,9 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 1,5 bis 3 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und ein BET von 345 bis 390  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist und das Polyacrylat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus HASE-Polymer, ASE-, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder Polyacrylatdispersion.
- 30
13. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, bei dem man ein Gemisch aus unterschiedlichen Duftstoffen, welche verkapselt vorliegen und mindestens einem Rheologie-Modifizierer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen, gehärteten Castorwachs, Polyacrylaten, Schichtsilikaten oder Mischungen daraus in ein Wasch- und Reinigungsmittel einarbeitet.
- 35
14. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Rheologie-Modifizierer aus Castorölen und / oder Castorwachsen
- a) in einem Lösungsmittel eingerührt wird,  
b) das Gemisch bis zum Schmelzpunkt des Rheologie-Modifizierer erhitzt wird,  
c) die Mischung bis 40°C unter Rühren abgekühlt wird,  
d) zu einer Wasch- bzw. Reinigungsmittelformulierung zugegeben wird.
- 40
15. Zusammensetzung, umfassend eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus HASE-Polymer, ASE-Polymer, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder Polyacrylatdispersion und wobei das Schichtsilikat die Zusammensetzung 40 bis 60 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 20 bis 30 Gew.-%  $\text{MgO}$ , 0,3 bis 0,9 Gew.-%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 1,5 bis 3 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und ein BET von 345 bis 390  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist, zur Stabilisierung von Duftstoffkapseln in Wasch- und Reinigungsmittel.
- 45
- 50
- 55

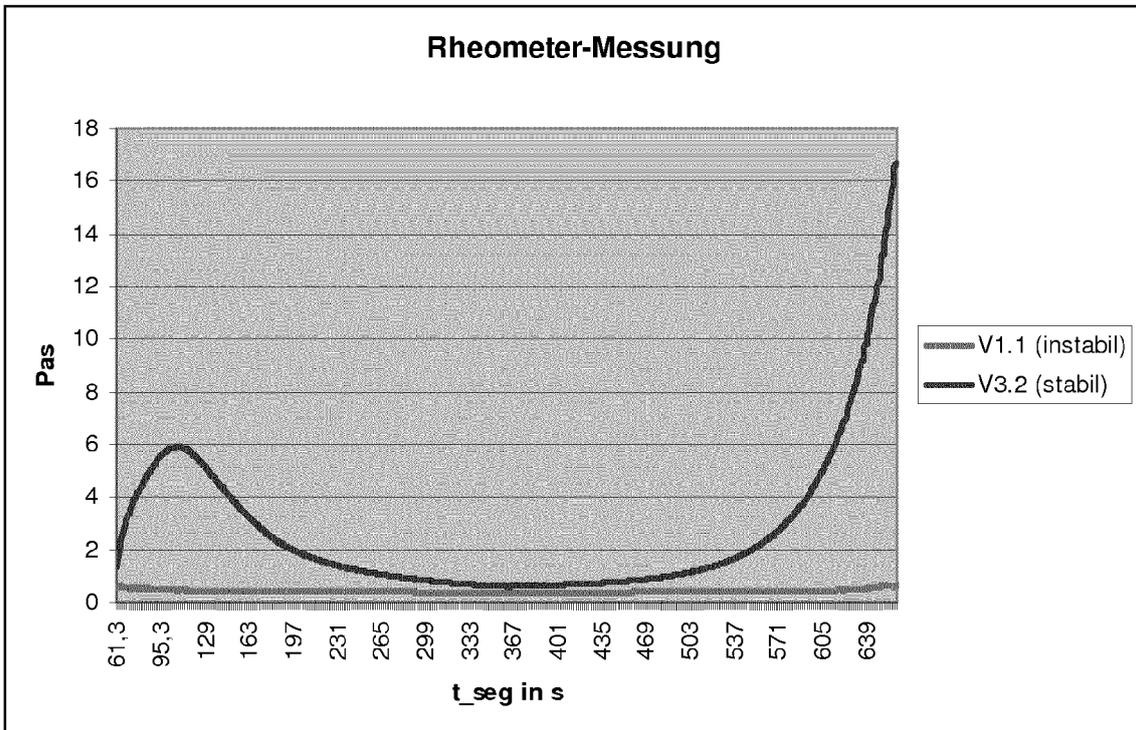


Abbildung 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 12 18 4985

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 502 944 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 2. Februar 2005 (2005-02-02)	1-3,6-14	INV. C11D17/00
Y	* Ansprüche 1,3,8,12,15,16,20 * * Beispiele * * Seite 2, Absatz 9 * * Seite 7, Absatz 49 - Seite 13, Absatz 100 *	7	C11D3/50 C11D3/12 C11D3/37 C11D3/20 C11D3/382
X	US 2010/150975 A1 (DIHORA JITEN ODHAVJI [US] ET AL) 17. Juni 2010 (2010-06-17)	1-3,6-13	
Y	* Ansprüche 1-3,11,14-20 * * Seite 5, Absatz 49 - Absatz 50 * * Seite 5, Absatz 56 - Seite 6, Absatz 67 * * Seite 1, Absatz 3 * * Seite 2, Absatz 20 * * Seite 3, Absatz 29 *	7	
X	WO 2011/120772 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; UNILEVER HINDUSTAN [IN]; CRAVEN R) 6. Oktober 2011 (2011-10-06)	1-3,6-14	
Y	* Ansprüche * * Beispiel * * Seite 4, Zeile 5 - Seite 14, Zeile 19 * * Seite 29, Zeile 21 - Seite 32, Zeile 21 *	7	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (IPC) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 6. Februar 2013	Prüfer Neys, Patricia
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2  
EPO FORM 1503 03/82 (F04/C03)



Nummer der Anmeldung  
EP 12 18 4985

**GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE**

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

- Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:
  
- Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG**

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Siehe Ergänzungsblatt B

- Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
  
- Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
  
- Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:
  
- Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:  
  
14(vollständig); 1-13(teilweise)
  
- Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 12 18 4985

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 14(vollständig); 1-13(teilweise)

Stabilisierungssystem für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Kapseln eine durchschnittliche Teilchen- Größenverteilung von 0.1 nm bis 1.000 micron aufweisen und das Stabilisierungssystem mindestens einen Rheologie- Modifizierer umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus gehärteten Castorölen und/oder gehärteten Castorwachsen gegebenenfalls gemischt mit Polyacrylaten und/oder Schichtsilikaten; Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend den Rheologie-Modifizierer und deren Herstellung; Verwendung von 2,3-bis(12-hydroxyoctadecanoloxy)propyl 12-hydroxyoctadecanoate zur Stabilisierung von Duftstoffkapseln.

---

2. Ansprüche: 1-13, 15(alle teilweise)

Stabilisierungssystem für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Kapseln eine durchschnittliche Teilchen- Größenverteilung von 0.1 nm bis 1.000 micron aufweisen und das Stabilisierungssystem mindestens einen Rheologie- Modifizierer umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten gegebenenfalls gemischt mit Schichtsilikaten und/oder gehärteten Castorölen und/oder gehärteten Castorwachsen; Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend den Rheologie-Modifizierer und deren Herstellung; Verwendung von eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus HASE-Polymer, ASE-Polymer, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder Polyacrylatdispersion zur Stabilisierung von Duftstoffkapseln in Wasch- und Reinigungsmittel.

---

3. Ansprüche: 1-13, 15(alle teilweise)

Stabilisierungssystem für Kapseln in Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei die Kapseln eine durchschnittliche Teilchen- Größenverteilung von 0.1 nm bis 1.000 micron aufweisen und das Stabilisierungssystem mindestens einen Rheologie- Modifizierer umfasst, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Schichtsilikaten gegebenenfalls gemischt mit Polyacrylaten und/oder gehärteten Castorölen und/oder gehärteten Castorwachsen; Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend den Rheologie-Modifizierer und deren Herstellung; Verwendung von eine Mischung aus einem Schichtsilikat mit einem Polyacrylat, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus HASE-Polymer, ASE-Polymer, Latex Polyacrylat, anionische Polyacrylatemulsion oder



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT  
DER ERFINDUNG  
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung

EP 12 18 4985

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

Polyacrylatdispersion zur Stabilisierung von  
Duftstoffkapseln in Wasch- und Reinigungsmittel.

---

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 12 18 4985

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-02-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1502944 A1	02-02-2005	AT 355357 T	15-03-2006
		BR PI0413250 A	03-10-2006
		CA 2534034 A1	10-02-2005
		CN 1856567 A	01-11-2006
		DE 60312150 T2	08-11-2007
		EP 1502944 A1	02-02-2005
		JP 4633718 B2	23-02-2011
		JP 2007500268 A	11-01-2007
		MX PA06001270 A	11-04-2006
		US 2005043200 A1	24-02-2005
		WO 2005012475 A1	10-02-2005
		-----	-----
US 2010150975 A1	17-06-2010	US 2010150975 A1	17-06-2010
		WO 2010048154 A2	29-04-2010
-----	-----	-----	-----
WO 2011120772 A1	06-10-2011	AU 2011234744 A1	04-10-2012
		CN 102858942 A	02-01-2013
		EP 2553081 A1	06-02-2013
		WO 2011120772 A1	06-10-2011
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**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**

- WO 2011031940 A1 [0005]
- GB 1471406 B [0006]
- WO 2000036078 A1 [0009]
- DE 4321022 A [0086]
- DE 19503061 A [0086]
- DE 19513391 A [0086]
- GB 9419091 B1 [0103]
- EP 032202 A [0103]
- EP 0427349 A [0103]
- EP 0472042 A [0103]
- EP 0542496 A [0103]
- WO 1992018542 A [0103]
- WO 1993008251 A [0103]
- WO 1994028030 A [0103]
- WO 1995007303 A [0103]
- WO 1995012619 A [0103]
- WO 1995020608 A [0103]
- US 4524009 A [0104]
- US 4639325 A [0104]
- EP 0150930 A [0104]
- JP 5339896 A [0104]
- WO 1995020029 A [0105]
- US 387052 A [0141]
- US 3516941 A [0141]
- US 3415758 A [0141]
- EP 0026914 A1 [0141]
- WO 2001049817 A2 [0143]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- Aldehyden und Ketonen, wird auf Steffen Arctander. 1960, vol. 1 [0052]
- ALDEHYDEN UND KETONEN, WIRD AUF STEFFEN ARCTANDER. 1969, vol. 2 [0052]