(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 450 530 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.03.2019 Patentblatt 2019/10

(21) Anmeldenummer: **18187316.7**

(22) Anmeldetag: **03.08.2018**

(51) Int Cl.:
C11D 1/83 *(2006.01)* ***C11D 3/04*** *(2006.01)*
C11D 3/20 *(2006.01)* ***C11D 17/00*** *(2006.01)*

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(30) Priorität: **28.08.2017 DE 102017215016**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **Klemmer, Anna**
  40597 Düsseldorf (DE)
- **Morozova, Olga**
  40549 Düsseldorf (DE)
- **Schmiedel, Peter**
  40591 Düsseldorf (DE)
- **Nickel, Dieter**
  50259 Pulheim (DE)
- **Janzen, Lars**
  40721 Hilden (DE)
- **Rogge, Bent**
  40597 Düsseldorf (DE)

(54) **STRUKTURIERTES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT FLIESSGRENZE**

(57) Die vorliegende Anmeldung richtet sich auf ein strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, enthaltend ein Tensidsystem aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und Co-Tensiden, anorganisches Salz und eine amphiphile Verbindung sowie ein Waschverfahren, das indem das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird, und entsprechende Verwendungen.

EP 3 450 530 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Anmeldung richtet sich auf ein strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, enthaltend ein Tensidsystem aus anionischen Tensiden, nichtionischen Tensiden und Co-Tensiden, anorganisches Salz und eine amphiphile Verbindung sowie ein Waschverfahren, das indem das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird, und entsprechende Verwendungen.

[0002] Feststoffe in Flüssigkeiten stabil zu suspendieren ist oftmals problematisch. Insbesondere wenn sich die Feststoffe in ihrer Dichte von der Flüssigkeit unterscheiden, neigen sie dazu, zu sedimentieren oder aufzuschwimmen. Es ist allerdings sowohl aus ästhetischen Gründen als auch aus Gründen der Stabilität und Funktionalität einer Formulierung wünschenswert, Partikel, insbesondere in Mikrometer-Größe, (z.B. Mikrokapseln, wie Parfümmikrokapseln, oder andere Partikel wie abrasive Partikel oder unlösliche Bestandteile) in flüssige Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen einzuarbeiten. Zum einen sind derartige flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die Mikrokapseln/Partikel enthalten, für die Verbraucher optisch ansprechend. Zum anderen ist die Einarbeitung von Mikrokapseln in flüssige Wasch- und Reinigungsmittel nicht nur aus ästhetischen Gründen, sondern auch aus funktionellen Gründen wünschenswert, da solce Partikel die Trennung chemisch inkompatibler Inhaltsstoffe oder die kontrollierte und/oder verzögerte Freisetzung von Bestandteilen ermöglichen. Für derartige Formulierungen ist es allerdings entscheidend, dass die sichtbaren Partikel gleichmäßig im Waschmittel verteilt sind und sich erst bei Bedarf (während des Waschens) auflösen. Es ist insbesondere aus ästhetischen Gründen unbeabsichtigt, dass die Partikel während der Lagerung in der flüssigen Matrix übermäßig aufschwimmen, absinken oder anderweitig akkumulieren oder aggregieren.

[0003] Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass eine stabile Suspension der Partikel in einer flüssigen Waschmittelmatrix mittels strukturierter Tensidsysteme optional mit Einstellen einer Fließgrenze erreicht werden kann. Die internationale Patentveröffentlichung WO 2013/089646 A1 beschreibt beispielsweise solche strukturierte Tensidsysteme, die eine Fließgrenze haben. Auch die WO 2013/064357 A1 beschreibt strukturierte Flüssigwasch- und Reinigungsmittel, die ein System aus anionischen, nichtionischen und Co-Tensiden sowie ein anorganisches Salz enthalten.

[0004] Obwohl derartige Mittel vorteilhafte rheologische Eigenschaften haben, die die stabile Dispersion von Partikeln ermöglichen, hat sich gezeigt, dass sie auch eine Reihe von Nachteilen aufweisen. Beispielsweise ist das Konzentrationsfenster für ein geeignetes und ästhetisches Fließverhalten relativ klein. Bei niedrigen Konzentrationen verschwindet die Fließgrenze oder es tritt eine Phasentrennung auf. Bei hohen Konzentrationen steigen die Fließgrenze und Viskosität stark an, was das Fließverhalten nachteilig beeinflusst und neben ästhetischen Problemen auch praktische Auswirkungen hat, wie dass zum Beispiel das Ausleeren der Verpackung erschwert wird. Des Weiteren hat sich gezeigt, dass bereits bei geringen Änderungen der Konzentration oder Art der Einzelkomponenten, wie z.B. Salz, Co-Tensid usw., die Stabilität der Formulierung derart signifikant beeinträchtigt werden kann, dass es zu einer Phasentrennung kommt. Auch aus diesen Gründen ist es praktisch unmöglich, die Rheologie zu beeinflussen, ohne andere wesentliche Eigenschaften der Formulierung zu ändern, wie z.B. das Verhältnis der verschiedenen Tenside. Ein weiterer Nachteil ist, dass solche Formulierungen stark scherverdünnend sind. Die Folge ist ein starker Abbau der Viskosität und der Fließgrenze bei Bewegung, was zur Sedimentation oder zur Akkumulation der Partikel führt. Konkret bedeutet das beispielsweise, dass bei der Bewegung der Verpackung, wie beispielsweise Schütteln, Neigen, etc., die Viskosität und Fließgrenze lokal so stark sinken, dass Partikel aus diesen Bereichen in anderen Bereichen mit höherer Viskosität/Fließgrenze akkumulieren. Das zeigt sich dann optisch daran, dass die festen Partikel an bestimmten Stellen des Behälters akkumulieren und nicht mehr gleichmäßig verteilt sind.

[0005] Es besteht daher Bedarf an strukturierten, flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die die oben beschriebenen Nachteile beseitigen oder verringern.

[0006] Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben genannten Nachteile dadurch vermindert oder beseitigt werden können, dass zusätzlich zu einem strukturbildenden Tensidsystem eine amphiphile Verbindung eingesetzt wird. Dieser Effekt kann durch Verwendung eines strukturgebenden Polymers und/oder einer hydrotropen Verbindung weiter verstärkt werden.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist daher in einem ersten Aspekt ein strukturiertes, flüssiges Wasch oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, enthaltend bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels

(A) 6 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 45 Gew.-% einer Tensidmischung, enthaltend bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels

(i) 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35, noch bevorzugter 5 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat-Tensiden, Sulfonat-Tensiden und Mischungen daraus;

(ii) 0,5 bis 35, vorzugsweise 1 bis 25, noch bevorzugter 1 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad ≥4, alkoxylierten Fettsäureestern, Fettsäureamiden, alkoxylierten Fettsäureamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylphenolpolyglycolethern, Aminoxiden, Alkylpolyglukosiden und Mischungen daraus; und

(iii) 0,5 bis 5 Gew.-% eines Co-Tensids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten C_8-C_{18}-Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad < 3, aliphatischen C_6-C_{14} Alkoholen, aromatischen C_6-C_{14}-Alkoholen, aliphatischen C_6-C_{12}-Dialkoholen, Monoglyceriden von C_{12}-C_{18}-Fettsäuren, Monoglycerinethern von C_8-C_{18}-Fettalkoholen und Mischungen daraus, vorzugsweise C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad <3;

(B) 0,5 bis 10 Gew.-% anorganisches Salz; und
(C) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% einer flüssigen, amphiphilen, organischen Verbindung, ausgewählt aus mono-, di- oder polyhydrischen Alkoholen, Ethern, Estern, Dioxolanen und Kombinationen davon, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butylglykol, Propylenglykol, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, 2,2-Dimethyl-4-Hydroxymethyl-1,2-Dioxolan, Propylencarbonat, Butyllactat, 2-Isobutyl-2-methyl-1,3-dioxolan-4-methanol oder Mischungen daraus, besonders bevorzugt Propylencarbonat.

[0008] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein, auch im Haushalt durchführbares, Waschverfahren umfassend die Verfahrensschritte

a) Bereitstellen einer Wasch- oder Reinigungslösung umfassend ein erfindungsgemäßes flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, wie hierin beschrieben, und
b) In Kontakt bringen eines textilen Flächengebildes oder einer harten Oberfläche mit der Wasch- oder Reinigungslösung gemäß (a).

[0009] Schließlich ist auch die Verwendung der hierin beschriebenen Mittel als Wasch- oder Reinigungsmittel, z.B. für textile Flächengebilde oder harte Oberflächen, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0010] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bedeutet 1 oder mehr, d.h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Bezogen auf einen Inhaltsstoff bezieht sich die Angabe auf die Art des Inhaltsstoffs und nicht auf die absolute Zahl der Moleküle. Zusammen mit Gewichtsangaben bezieht sich die Angabe auf alle Verbindungen der angegebenen Art, die in der Zusammensetzung enthalten sind, d.h. dass die Zusammensetzung über die angegebene Menge der entsprechenden Verbindungen hinaus keine weiteren Verbindungen dieser Art enthält.

[0011] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen/Mitteln gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Zusammensetzung.

[0012] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält mindestens ein anionisches Tensid, mindestens ein nichtionisches Tensid, mindestens ein anorganisches Salz, mindestens ein Co-Tensid und mindestens eine amphiphile Verbindung.

[0013] Als anionisches Tensid werden Sulfonate und/oder Sulfate eingesetzt. Der Gehalt an anionischem Tensid beträgt 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35, noch bevorzugter 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0014] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C_{12-18}-Alkansulfonate und die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0015] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0016] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9 n-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18}-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0017] Es ist bevorzugt, dass das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eine Mischung aus Sulfonat- und Sulfat-Tensiden enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate als anionisches Tensid. Das Verhältnis der Sulfat-Tenside zu Sulfonat-Tensiden liegt vorzugsweise im Bereich von 3:1 bis 1:3 und mehr bevorzugt im Bereich von 3:1 bis 1:1. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel Fettalkoholethersulfate und C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate im Verhältnis 2:1.

[0018] Zusätzlich zu dem anionischen Sulfat- und/oder Sulfonat-Tensid kann das flüssige Wasch- oder Reinigungs-

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

[0019] Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin oder Methylethylamin.

[0020] Die Menge an Seife in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% und mehr bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0021] Das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält neben dem anionischen Tensid auch nichtionisches Tensid. Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad ≥4, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0022] Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 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 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C_{9-11} Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C_{16-18}-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel einen C_{12-18}-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C_{13-15}-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0023] Der Gehalt an nichtionischem Tensid beträgt 0,5 bis 35, vorzugsweise 1 bis 25, noch bevorzugter 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0024] In bevorzugten Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel dadurch gekennzeichnet, dass das Massenverhältnis von nichtionischem Tensid zu anionischem Tensid in im Bereich von 1:1 bis 1:3, bevorzugt 1:2 bis 1:2,5 liegt.

[0025] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittels enthält zwingend ein Co-Tensid, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten C_8-C_{18}-Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad < 3, aliphatischen C_6-C_{14}-Alkoholen, aromatischen C_6-C_{14}-Alkoholen, aliphatischen C_6-C_{12}-Dialkoholen, Monoglyceride von C_{12}-C_{18}-Fettsäuren, Monoglycerinether von C_8-C_{18}-Fettalkoholen und Mischungen daraus. Dieses Co-Tensid wird in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 4,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt.

[0026] Co-Tenside gemäß dieser Anmeldung sind amphiphile Moleküle mit kleiner, hydrophiler Kopfgruppe. In einem binären System mit Wasser sind diese Co-Tenside nur schwach oder gar nicht löslich. Entsprechend bilden sie dort auch keine Micellen aus. In Gegenwart der beanspruchten anionischen und nichtionischen Tenside werden die Co-Tenside in deren Assoziate eingebaut und verändern dadurch die Morphologie dieser Assoziate. Aus den Kugelmicellen werden Stäbchen- und/oder Scheibchenmicellen. Bei einem ausreichend hohem Gesamttensidgehalt kommt es zu der gewünschten Ausbildung lamellarer Phasen bzw. Strukturen. Somit tragen das anorganische Salz und das Co-Tensid zur Ausbildung der lamellaren Phasen bzw. Strukturen bei.

[0027] Geeignete alkoxylierte C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad < 3 umfassen beispielsweise i-$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_2H$, i-$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_3H$, C_{12-14}-Alkohol mit 2 EO, C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO, C_{13-15}-Alkohol mit 3 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 2 EO und C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO.

[0028] Weitere geeignete Co-Tenside sind 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1,2-Octandiol, Stearinmonoglycerin und Mischungen daraus. Ebenso eignen sich Duftalkohole wie Geraniol oder Duftaldehyde wie Lilial oder Decanal als Co-Tenside.

[0029] Bevorzugte Co-Tenside sind C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit einem Alkoxylierungsgrad < 3. Diese Co-Tenside werden besonders gut in die Assoziate des anionischen und nichtionischen Tensids eingebaut.

[0030] Es kann bevorzugt sein, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzlich eine C_{12}-C_{18}-Fettsäure enthält. C_{12}-C_{18}-Fettsäuren können einen positiven Einfluss auf die Ausbildung von lamellaren Strukturen bzw. Phasen haben

und insbesondere deren Ausbildung unterstützen.

[0031] Es kann besonders bevorzugt sein, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel die neutralisierte und die nicht-neutralisierte Form einer C_{12}-C_{18}-Fettsäure enthält. Dies ist insbesondere bei Fettsäureseifen-haltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorteilhaft, da bei diesen ganz einfach über den pH-Wert, beispielsweise mittels Zugabe von pH-Stellmitteln, der Gehalt an nicht-neutralisierter Fettsäure eingestellt werden kann. Geeignete C_{12}-C_{18}-Fettsäuren umfassen Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierte) Erucasäure, Behensäure Kokosfettsäure, Palmkernfettsäure, Olivenölfettsäure und/oder Talgfettsäure.

[0032] Die Bestimmung des Gehalts an nicht-neutralisierter Fettsäure in einem flüssigen, Fettsäureseifehaltigen Wasch- oder Reinigungsmittel kann einerseits experimentell (beispielsweise mittels Titration) oder bei Kenntnis des pKa-Wertes der eingesetzten Fettsäure mit Hilfe der Henderson-Hasselbalch-Gleichung erfolgen.

[0033] Alternativ kann sich die Fettsäureseife von einer anderen Fettsäure ableiten als die C_{12}-C_{18}-Fettsäure, die zur weiteren Unterstützung der Ausbildung von lamellaren Strukturen bzw. Phasen eingesetzt wird.

[0034] Die Gesamtmenge an Tensid in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt bis zu 70 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 70 Gew.-%, noch bevorzugter 6 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0035] Ein weiterer essentieller Bestandteil des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels ist das anorganische Salz. Dieses wird in Abhängigkeit vom eingesetzten Tensidsystem in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt.

[0036] Bevorzugte anorganische Salze umfassen Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus. Besonders stabile Wasch- oder Reinigungsmittel werden bei Einsatz von Natriumchlorid oder Mischungen von Natriumchlorid und Kaliumsulfat erhalten.

[0037] Die Zugabe des anorganischen Salzes unterstützt die Ausbildung lamellarer Strukturen. Zusätzlich hat das anorganische Salz einen Einfluss auf die Viskosität des Wasch- oder Reinigungsmittels und mit Hilfe des anorganischem Salzes kann die Viskosität derart eingestellt werden, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel gut zu dosieren ist und ein Behälter mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel eine gute Restentleerung aufweist.

[0038] Schließlich enthält das Mittel auch mindestens eine flüssige, amphiphile, organische Verbindung. "Flüssig", wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass die Verbindung bei 20°C und 1 bar Luftdruck in flüssiger Form vorliegt. Die amphiphile Verbindung wird ausgewählt aus mono-, di- oder polyhydrischen Alkoholen, Ethern, Estern, Dioxolanen und Kombinationen davon. In verschiedenen Ausführungsformen umfasst die Verbindung mindestens eine Hydroxyl-, Ester-, Dioxolan- und/oder Ether-Gruppe.

[0039] Beispielhafte Verbindungen sind beispielsweise Monoalkohole, wie Methanol, Ethanol, 1-Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, und tert-Butanol, monomere Diole, wie Propandiole, Butanediole, Pentandiole, Hexandiole, Heptandiole, Octandiole, monomere und polymere Glykole, wie (poly)Ethylenglykol und (poly)Propylenglykol, Polyole, wie Glycerol, Ester, wie Ethylacetat, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK), Ether, wie THF, Imine, wie Polyethylenimin, und Kombinationen davon.

[0040] In verschiedenen Ausführungsformen wird die amphiphile Verbindung vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butylglykol, Propylenglykol, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,2-dioxolan, Propylencarbonat, Butyllactat, 2-Isobutyl-2-methyl-1,3-dioxolan-4-methanol oder Mischungen daraus, besonders bevorzugt Propylencarbonat. Die amphiphilen Verbindungen werden in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung, eingesetzt.

[0041] In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die hierin beschriebenen Mittel ferner mindestens ein Hydrotrop. Der Begriff "Hydrotrop", wie im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet, bezieht sich auf Zusatzstoffe oder Lösungsmittel, die die Steigerung der Wasserlöslichkeit von schwerlöslichen (hydrophoben) organischen Verbindungen bewirken. Dabei wird der schwerlöslichen Substanz eine zweite Komponente (d.h. das Hydrotrop) zugesetzt, die selber aber kein Lösungsmittel ist. Derartige Hydrotrope weisen hydrophile und hydrophobe Struktureinheiten auf (wie Tenside) ohne aber die Tendenz in Wasser Aggregate zu bilden (im Gegensatz zu Tensiden). In verschiedenen Ausführungsformen haben diese Hydrotrope keine Mizellen-bildende Aktivität oder die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) ist größer als 10^{-4} mol/L, vorzugsweise größer als 10^{-3} mol/L und noch bevorzugter 10^{-2} mol/L. Die "kritische Mizellbildungskonzentration" ist im Einklang mit dem allgemeinen Verständnis im Stand der Technik die Konzentration des entsprechenden Stoffs, über welcher diese anfängt Mizellen zu bilden und jedes weitere Molekül, das dem System zugesetzt wird, in die Mizellen übergeht.

[0042] Die eingesetzten Hydrotrope werden beispielsweise ausgewählt aus kurzkettigen Alkylbenzolsulfonaten, insbesondere C_{1-6} Alkylbenzolsulfonaten, einschließlich aber nicht beschränkt auf Cumolsulfonat, Toluolsulfonat und/oder Xylolsulfonat. Diese Verbindungen ermöglichen eine höhere Flexibilität der amphiphilen Verbindung, um so die Viskosität und die Fließgrenze zu verringern. Die hydrotropen Verbindungen werden bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittelfor-

mulierung eingesetzt.

[0043] In vielen lamellaren Formulierungen kann es im Laufe der Zeit durch die Zugabe von Lösungsmittel während der Lagerung zu geringfügigen Instabilitäten (einer kaum sichtbaren Phasentrennung) kommen. Um die Langzeitstabilität zu verbessern können den erfindungsgemäßen Waschmittelformulierungen strukturgebende Polymere zugesetzt werden. Solche strukturgebenden Polymere umfassen Polyacrylate, (mikrofibrilliäre) Cellulose, Tone oder Gummis, wie Gellan-Gummi, Alginat, Carragen, Xanthangummi und Guar. Besonders bevorzugt ist Xanthangummi. Die strukturgebenden Polymere werden bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,1 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Waschmittelformulierung eingesetzt.

[0044] Zusätzlich zu dem ionischem Tensid, dem nichtionischen Tensid, dem anorganischen Salz, dem Co-Tensid und der amphiphilen Verbindung sowie optional dem Hydrotrop und/oder dem strukturgebenden Polymer kann das Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch- oder Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch-oder Reinigungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Enzyme, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV- Absorber.

[0045] Als Gerüststoffe, die in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- oder Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0046] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien können kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt werden. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute oder Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können.

[0047] Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, 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 sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisitikate ($Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den hierin beschriebenen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eingesetzt. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Mittel an Alkalisilikaten kann 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz betragen. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0048] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, aber auch Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Aminocarbonsäuren, wie Nitriloessigsäure, Methylglycindiessigsäure (MGDA), Glutamindiessigsäure (GLDA), Derivate der vorgenannten und Mischungen aus diesen. Ebenfalls geeignet sind polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative

Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 g/mol und 200000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise 50000 g/mol bis 120000 g/mol, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 g/mol bis 100000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer oder dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, und Maleinsäure und/oder Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat zu Maleinsäure und/oder Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure und/oder Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise zwischen 2000 g/mol und 50000 g/mol und insbesondere zwischen 3000 g/mol und 10000 g/mol auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0049] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel ferner wenigstens ein Enzym. Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase, Pektinase und Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann beispielsweise aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich. Geeignete Pektinasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

[0051] In bevorzugten Ausführungsformen enthält das erfindungsgemäße Mittel als Enzym mindestens ein Enzym, ausgewählt aus Protease, Amylase, Cellulase, Mannanase, Lipase und Pectatlyase.

[0052] Die Menge an Enzym bzw. an den Enzymen beträgt 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0, 12 bis etwa 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel. Die Enzyme werden bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0053] Die Wasch- oder Reinigungsmittel sind flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel. Dabei ist es bevorzugt, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere

bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- oder Reinigungsmittel, Wasser enthält.

[0054] Daneben können dem Wasch- oder Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden, die von den oben genannten amphiphilen Verbindungen und Hydrotropen unterschiedlich sind.

[0055] Neben diesen Bestandteilen kann ein Wasch- oder Reinigungsmittel dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung vorzugsweise 1 bis 1000 μm beträgt, enthalten.

[0056] Partikel können im Sinne dieser Erfindung Kapseln, Abrasivstoffe als auch Pulver, Granulate oder Compounds von in dem Wasch- oder Reinigungsmittel unlöslichen Verbindungen sein, wobei Kapseln bevorzugt sind.

[0057] Unter dem Begriff "Kapsel" werden einerseits Aggregate mit einer Kern-Hülle-Struktur und andererseits Aggregate mit einer Matrix verstanden. Kern-Hülle-Kapseln enthalten mindestens einen festen oder flüssigen Kern, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist.

[0058] Im Inneren der Kapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Kapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Färb- und Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Waschkraftverstärker, Vitamine, Proteine, Schauminhibitoren und UV-Absorber befinden. Die Füllungen der Kapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen bzw. Suspensionen sein.

[0059] 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 1 μm und 1000 μm liegen.

[0060] 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.

[0061] 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. Ein beispielhaftes matrix-bildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginatbasierter Speckies wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff bzw. die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem Ca^{2+}-Ionen oder Al^{3+}-Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet. Alternativ können anstelle von Alginat andere, matrix-bildende Materialien eingesetzt werden.

[0062] Die Partikel können stabil in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Wasch- oder Reinigungsmittel bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Partikel in dem Mittel aufrahmen, akkumulieren oder sedimentieren.

[0063] Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Kapseln erfolgt üblicherweise durch Zerstörung der Hülle bzw. der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel Kapseln in denen ein oder mehrere Duftstoffe enthalten sind.

[0065] Alternativ können die Partikel Abrasivstoffe wie Kügelchen aus Kunststoff oder Calciumcarbonat als auch Pulver, Granulate oder Compounds von in dem Wasch- oder Reinigungsmittel unlöslichen Verbindungen umfassen.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel gleiche oder verschiedene Partikel in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0, 1 bis 8 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%.

[0067] Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen verwendet werden. Wasch- oder Reinigungsverfahren, d. h. insbesondere Verfahren zur Reinigung von Textilien zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, dass in einem oder mehreren Verfahrensschritten reinigungsaktive Substanzen auf das Reinigungsgut aufgebracht und nach der Einwirkzeit abgewaschen werden, oder dass das Reinigungsgut in sonstiger Weise mit einem Wasch- oder Reinigungsmittel oder einer Lösung dieses Mittels behandelt wird.

[0068] In oben erwähnten Wasch- oder Reinigungsverfahren, insbesondere Waschverfahren, werden in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung Temperaturen von bis zu 95°C oder weniger, 90°C oder weniger, 60°C oder weniger, 50°C oder weniger, 40°C oder weniger, 30°C oder weniger oder 20°C oder weniger, eingesetzt. Diese Temperaturangaben beziehen sich auf die in den Wasch- oder Reinigungsschritten eingesetzten Temperaturen.

[0069] Die Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren. So können beispielsweise die Bestandteile der Wasch- oder Reinigungsmittel in Rührkesseln vermischt werden, wobei zunächst Wasser vorgelegt wird. Dann werden die nichtwässrigen Lösungsmittel und Tenside, einschließlich des Co-Tensids, sowie die apmphiphile Verbindung und optional das Hydrotrop und/oder das polymere Strukturierungsmittel zugegeben. Anschließend wird, falls vorhanden, die Fettsäure zugegeben und es erfolgt die Verseifung des Fettsäure-

anteils sowie die Neutralisation der anionischen Tenside, welche in der Säureform eingesetzt werden. Dann werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt. Das anorganische Salz kann zu verschiedenen Zeitpunkten des Herstellungsverfahrens als Feststoff oder in Form einer konzentrierten Lösung zugegeben werden.

[0070] Die Fließgrenzen der Wasch- oder Reinigungsmittel können mit einem Rotationsrheometer der Firma TA-Instruments, Typ AR G2 bei 23°C gemessen werden. Hierbei handelt es sich um ein so genanntes schubspannungskontrolliertes Rheometer.

[0071] Zur Messung einer Fließgrenze mit einem schubspannungskontrollierten Rheometer sind in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, die dem Fachmann bekannt sind.

[0072] Zur Bestimmung der Fließgrenzen im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird bei 23 °C folgendermaßen vorgegangen:

Die Proben werden im Rheometer mit einer mit der Zeit ansteigenden Schubspannung s(t) beaufschlagt. Beispielsweise kann die Schubspannung im Laufe von 10 Minuten vom kleinstmöglichen Wert (z.B. 2 mPa) auf z.B. 10 Pa gesteigert werden. Als Funktion dieser Schubspannung wird die Deformation y der Probe gemessen. Die Deformation wird in einem doppelloganthmischen Plot gegen die Schubspannung aufgetragen. Sofern die untersuchte Probe eine Fließgrenze aufweist, kann man in diesem Plot deutlich zwei Bereiche unterscheiden. Unterhalb einer gewissen Schubspannung findet man eine rein elastische Deformation. Die Steigung der Kurve $\gamma(\sigma)$ (log-log-Plot) in diesem Bereich ist eins. Oberhalb dieser Schubspannung beginnt der Fließbereich und die Steigung der Kurve ist sprunghaft höher. Diejenige Schubspannung bei der das Abknicken der Kurve erfolgt, also der Übergang von der elastischen in eine plastische Deformation, markiert die Fließgrenze. Eine bequeme Bestimmung des Knickpunktes ist durch Anlegen von Tangenten an die beiden Kurventeile möglich. Proben ohne Fließgrenze weisen keinen charakteristischen Knick in der Funktion $\gamma(\sigma)$ auf.

[0073] In verschiedenen Ausführungsformen liegt die Fließgrenze zwischen 0,01 und 1000 Pa, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 100 Pa oder 0,2 bis 100 Pa, noch bevorzugter 1 bis 50 Pa oder 0,01 bis 10 Pa.

[0074] Die Mittel können beispielsweise in Folienbeutel eingepackt vorliegen. Beutelverpackungen aus wasserlöslicher Folie machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Waschgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwaschbecken, möglich. Der die Waschportion umgebende Folienbeutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf.

[0075] Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind. Bekannteste Verfahren sind dabei die Schlauchfolienverfahren mit horizontalen und vertikalen Siegelnähten. Weiterhin geeignet zur Herstellung von Folienbeuteln oder auch formstabilen Waschmittelportionen ist das Thermoformverfahren (Tiefziehverfahren). Die wasserlöslichen Umhüllungen müssen allerdings nicht zwangsläufig aus einem Folienmaterial bestehen, sondern können auch formstabile Behältnisse darstellen, die beispielsweise mittels eines Spritzgussverfahrens erhalten werden können.

[0076] Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln aus Polyvinylalkohol oder Gelatine bekannt, die prinzipiell die Möglichkeit bieten, Kapseln mit einem hohen Befüllgrad bereitzustellen. Die Verfahren beruhen darauf, dass in eine formgebende Kavität das wasserlösliche Polymer eingeführt wird. Das Befüllen und Versiegeln der Kapseln erfolgt entweder synchron oder in nacheinander folgenden Schritten, wobei im letzteren Fall die Befüllung der Kapseln durch eine kleine Öffnung erfolgt. Die Befüllung der Kapseln erfolgt dabei beispielsweise durch einen Befüllkeil, der oberhalb von zwei sich gegeneinander drehenden Trommeln, die auf ihrer Oberfläche Kugelhalbschalen aufweisen, angeordnet ist. Die Trommeln führen Polymerbänder, die die Kugelhalbschalenkavitäten bedecken. An den Positionen an denen das Polymerband der einen Trommel mit dem Polymerband der gegenüberliegenden Trommel zusammentrifft findet eine Versiegelung statt. Parallel dazu wird das Befüllgut in die sich ausbildende Kapsel injiziert, wobei der Injektionsdruck der Befüllflüssigkeit die Polymerbänder in die Kugelhalbschalenkavitäten presst. Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln, bei dem zunächst die Befüllung und anschließend die Versiegelung erfolgt, basiert auf dem sogenannten Bottle-Pack®-Verfahren. Hierbei wird ein schlauchartiger Vorformling in eine zweiteilige Kavität geführt. Die Kavität wird geschlossen, wobei der untere Schlauchabschnitt versiegelt wird, anschließend wird der Schlauch aufgeblasen zur Ausbildung der Kapselform in der Kavität, befüllt und abschließend versiegelt.

[0077] Das für die Herstellung der wasserlöslichen Portion verwendete Hüllmaterial ist vorzugsweise ein wasserlöslicher polymerer Thermoplast, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien, vorzugsweise Hydroxypropylmethylcellulose und/oder Polyvinylalkohol-Blends. Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie Clariant L648. Das zur Herstellung der Portion verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich gegebenenfalls Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere,

Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen. Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt. Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplaste in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts, vorliegt.

[0078] Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für die erfindungsgemäßen Mittel beschrieben sind, sind auch auf den Erfindungsgegenstand der Verfahren bzw. Verwendung anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die hierin beschriebenen Verfahren und Verwendungen gilt.

Beispiele

[0079] Folgende Rezepturen wurden nach dem zuvor beschriebenen Verfahren hergestellt:

Tabelle 1: Flüssigwaschmittel mit Fließgrenze

	F1 [Gew.-%]	F2 [Gew.-%]	F4 [Gew.-%]	F5 [Gew.-%]	F6 [Gew.-%]
C_{11-13}-Alkylbenzolsulfonsäure	23,0	26,0	9,0	3,0	6,0
(C_{12-14})-Fettalkoholethersulfat mit 2 Einheiten Ethylenoxid	-	-	9,0	4,6	6,0
an 2-Position verzweigter C_{13-15}-Alkylalkohol ethoxyliert mit 8 Mol Ethylenoxid	24,0	27,0	6,0	-	3,0
Fettalkoholether ethoxyliert mit 7 Mol Ethylenoxid	-	-	-	3,7	-
mit 2 Mol Ethylenoxid alkoxylierter C_{12}-C_{18}-Fettalkohol	4,0	2,0	2,5	-	1,0
i-$C_{13}H_{27}O(CH_2CH_2O)_3H$	-	2,0	-	1,5	1,0
Propylencarbonat	5,0	1,0	1,0	0,5	1,5
1,2-Propylenglykol	-	3,5	2,0	1,0	-
3-Methoxy-3-methyl-1-butanol	-	-	2,0	-	-
2,2-Dimethyl-4-Hydroxymethyl-1,2-Dioxolan	-	-	-	1,0	-
Ethanol	-	-	0,5	0,2	0,4
2-Aminoethanol	6,8	6,8	-	-	-
Cumolsulfonat	-	1,5	-	1,0	1,5
Natriumhydroxid	-	-	4,0	0,6	2,0
ethoxyliertes Polyethylenimin	5,0	5,0	-	-	-
C_{12-18}-Fettsäure	7,5	7,5	1,0	1,3	3,0
Diethylentriamin-N,N,N',N',N''-penta (methylenphosphonsäure), Heptanatriumsalz (Natrium DTPMP)	0,6	0,6	3,0	0,2	1,0
Zitronensäure	-	-	ad pH 8,5	ad pH 8,5	2,0
Borsäure	-	-	1,0	0,5	1,0
Natriumbisulfit	0,1	0,1	-	-	-
Natriumchlorid	2,5	1,5	4,0	2,0	4,5

(fortgesetzt)

	F1 [Gew.-%]	F2 [Gew.-%]	F4 [Gew.-%]	F5 [Gew.-%]	F6 [Gew.-%]
Natriumsulfat	-	1,5	-	2,5	-
Denatoniumbenzoat	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Soil-Release Polymer aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat	1,0	1,0	0,5	-	0,5
Sokalan HP 56	-	-	0,2	-	-
Parfüm, Farbstoff, Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, optischer Aufheller	1,7	1,7	2,6	1,0	2,6
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Patentansprüche

1. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, insbesondere einer Fließgrenze zwischen 0,01 und 1000 Pa, enthaltend bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels

(A) 6 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 45 Gew.-% einer Tensidmischung, enthaltend bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels

(i) 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 35, noch bevorzugter 5 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfat-Tensiden, Sulfonat-Tensiden und Mischungen daraus;
(ii) 0,5 bis 35, vorzugsweise 1 bis 25, noch bevorzugter 1 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad ≥4, alkoxylierten Fettsäureestern, Fettsäureamiden, alkoxylierten Fettsäureamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylphenolpolyglycolethern, Aminoxiden, Alkylpolyglukosiden und Mischungen daraus; und
(iii) 0,5 bis 5 Gew.-% eines Co-Tensids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten C_8-C_{18}-Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad < 3, aliphatischen C_6-C_{14} Alkoholen, aromatischen C_6-C_{14}-Alkoholen, aliphatischen C_6-C_{12}-Dialkoholen, Monoglyceriden von C_{12}-C_{18}-Fettsäuren, Monoglycerinethern von C_8-C_{18}-Fettalkoholen und Mischungen daraus, vorzugsweise C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen mit einem Alkoxylierungsgrad <3;

(B) 0,5 bis 10 Gew.-% anorganisches Salz; und
(C) 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% einer flüssigen, amphiphilen, organischen Verbindung, ausgewählt aus mono-, di- oder polyhydrischen Alkoholen, Ethern, Estern, Dioxolanen und Kombinationen davon, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Butylglykol, Propylenglykol, 3-Methoxy-3-methyl-1-butanol, 2,2-Dimethyl-4-Hydroxymethyl-1,2-Dioxolan, Propylencarbonat, Butyllactat, 2-Isobutyl-2-methyl-1,3-dioxolan-4-methanol oder Mischungen daraus, besonders bevorzugt Propylencarbonat.

2. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Salz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus.

3. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, ferner enthaltend 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,2 Gew.-%, eines externen strukturgebenden Polymers, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Cellulose, Tonen, Gummis und Mischungen daraus.

4. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 2 Gew.-%, eines Hydrotrops enthält, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus C_{1-6} Alkylbenzolsulfonaten, vorzugsweise Cumolsulfonat, Toluolsulfonat, Xylolsulfonat und Mischungen daraus.

5. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel dispergierte Partikel, insbesondere Mikropartikel, enthält, vorzugsweise ausgewählt aus Mikrokapseln, Abrasivstoffen und/oder unlöslichen Bestandteilen des Wasch-oder Reinigungsmittels.

6. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_{9-13} Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, C_{12-18} Alkansulfonaten, Estersulfonaten, Alk(en)ylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus, vorzugsweise aus C_{9-13} Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus.

7. Strukturiertes, flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu ionischem Tensid im Bereich von 1:1 bis 1:3, bevorzugt 1:2 bis 1:2,5 liegt.

8. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel ferner mindestens einen weiteren Bestandteil ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Enzymen, Enzymstabilisatoren, Gerüststoffen, Bleichmitteln, nichtwässrigen Lösungsmitteln, pH-Stellmitteln, Geruchsabsorbern, desodorierenden Substanzen, Parfümen, Parfümträgern, Fluoreszenzmitteln, Farbstoffen, Schauminhibitoren, Silikonölen, Antiredepositionsmitteln, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderern, Knitterschutzmitteln, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germiziden, Fungiziden, Antioxidantien, Konservierungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermitteln, Bügelhilfsmitteln, Phobier- und Imprägniermitteln, Quell- und Schiebefestmitteln, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorbern enthält.

9. Waschverfahren umfassend die Verfahrensschritte

   a) Bereitstellen einer Wasch- oder Reinigungslösung umfassend ein Wasch- oder Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, und
   b) In-Kontakt-Bringen eines textilen Flächengebildes oder einer harten Oberfläche mit der Wasch- oder Reinigungslösung gemäß (a).

10. Verwendung eines strukturieren, flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Reinigung von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 18 7316

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 2013/064357 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 10. Mai 2013 (2013-05-10) * Seite 12, Zeile 5 - Zeile 19; Ansprüche; Beispiele *	1-10	INV. C11D1/83 C11D3/04 C11D3/20 C11D17/00
X	DE 10 2011 085638 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 2. Mai 2013 (2013-05-02) * Absatz [0063]; Tabelle 1 *	1-10	
X	DE 10 2015 206547 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 13. Oktober 2016 (2016-10-13) * Beispiel 2 *	1,2,5-10	
X	DE 10 2012 219218 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [) 24. April 2014 (2014-04-24) * Beispiel E1 *	1,2,6-10	
X	DE 10 2012 211028 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 2. Januar 2014 (2014-01-02) * Ansprüche; Beispiel E1 *	1-10	
A	WO 93/18127 A1 (HENKEL KGAA) 16. September 1993 (1993-09-16) * Beispiel 7 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	5. Oktober 2018	Hillebrecht, Dieter

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 : nichtschriftliche 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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 18 18 7316

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.

05-10-2018

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013064357 A1	10-05-2013	EP 2773736 A1	10-09-2014
		KR 20140091534 A	21-07-2014
		US 2014235524 A1	21-08-2014
		WO 2013064357 A1	10-05-2013
DE 102011085638 A1	02-05-2013	KEINE	
DE 102015206547 A1	13-10-2016	DE 102015206547 A1	13-10-2016
		EP 3283546 A1	21-02-2018
		KR 20170136596 A	11-12-2017
		US 2018030377 A1	01-02-2018
		WO 2016165841 A1	20-10-2016
DE 102012219218 A1	24-04-2014	DE 102012219218 A1	24-04-2014
		EP 2909296 A1	26-08-2015
		US 2015218496 A1	06-08-2015
		WO 2014064005 A1	01-05-2014
DE 102012211028 A1	02-01-2014	DE 102012211028 A1	02-01-2014
		EP 2867352 A1	06-05-2015
		ES 2655025 T3	16-02-2018
		HU E035741 T2	28-05-2018
		PL 2867352 T3	30-04-2018
		US 2015105313 A1	16-04-2015
		WO 2014001260 A1	03-01-2014
WO 9318127 A1	16-09-1993	DE 4207802 A1	16-09-1993
		WO 9318127 A1	16-09-1993

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 2013089646 A1 **[0003]**
- WO 2013064357 A1 **[0003]**
- DE 2412837 **[0046]**