



(11)

EP 2 773 735 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.02.2019 Patentblatt 2019/08

(51) Int Cl.:
C11D 1/65 (2006.01) **C11D 1/83** (2006.01)
C11D 3/10 (2006.01) **C11D 3/386** (2006.01)
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 3/04** (2006.01)
C11D 1/655 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12773308.7**

(22) Anmeldetag: **12.10.2012**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/070328

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/064356 (10.05.2013 Gazette 2013/19)

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

STRUCTURED DETERGENT COMPOSITION HAVING A FLOW LIMIT

COMPOSITION DETERGENTE STRUCTURÉE À LIMITE D'ÉCOULEMENT

(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

(30) Priorität: **02.11.2011 DE 102011085639**
10.02.2012 DE 102012201980

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.09.2014 Patentblatt 2014/37

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHMIEDEL, Peter**
40591 Düsseldorf (DE)
• **BARANSKI, Ines**
51105 Köln (DE)

- **PEGELOW, Ulrich**
40597 Düsseldorf (DE)
- **MARZOUK, Ashraf**
Cairo (EG)
- **SUNDER, Matthias**
40593 Düsseldorf (DE)
- **HELLMUTH, Hendrik**
40237 Düsseldorf (DE)
- **O'CONNELL, Timothy**
40547 Düsseldorf (DE)
- **WEBER, Thomas**
41541 Dormagen (DE)
- **LANGENSCHIEDT-DABRINGHAUSEN, Nadine**
52499 Baesweiler (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 151 884 EP-A2- 0 530 708
US-A1- 2008 233 061

EP 2 773 735 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, enthaltend anionisches und nichtionisches Tensid und Enzym. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des Wasch- oder Reinigungsmittels sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Feststoffe in Flüssigkeiten stabil zu suspendieren ist oftmals problematisch. Insbesondere wenn sich die Feststoffe bezüglich der Dichte von der Flüssigkeit unterscheiden, neigen sie dazu, zu sedimentieren oder aufzuschwimmen.

[0003] Eine Methode der Suspendierung von relativ großen Partikeln, wie zum Beispiel sichtbaren Kapseln, basiert auf strukturierten Tensidsystemen. Der Begriff "strukturiertes Tensidsystem" bezieht sich auf wässrige Systeme, welche Tensidstrukturen aufweisen, die größer als übliche sphärische Micellen sind, und deren Wechselwirkung dem wässrigen Medium thixotrope Eigenschaften verleiht. Diese Strukturen können fest sein, eine Mesophase bilden oder können flüssig sein und können in der Form von mehrschichtigen Sphäroliten, Stäben, Scheiben oder Lamellen vorliegen, welche diskontinuierlich in dem System dispergiert oder emulgiert sind oder welche schwache Netzstrukturen bilden.

[0004] Drei Haupttypen suspendierender Systeme sind in der Praxis angewendet worden, die alle eine L_{α} -Phase involvieren, in der Doppelschichten von Tensiden mit dem hydrophoben Teil des Moleküls an der Innenseite und dem hydrophilen Teil am der Außenseite der Doppelschicht (oder umgekehrt) angeordnet sind. Die Doppelschichten liegen Seite an Seite, beispielsweise in einer parallelen oder konzentrischen Anordnung, manchmal durch wässrige Schichten getrennt. L_{α} -Phasen können für gewöhnlich durch ihre charakteristische Textur unter dem Polarisationsmikroskop und/oder durch Röntgenbeugung identifiziert werden.

[0005] Die meisten Tenside bilden eine L_{α} -Phase entweder bei Umgebungs- oder bei etwas höherer Temperatur, wenn sie in bestimmten spezifischen Verhältnissen mit Wasser gemischt werden. Solche L_{α} -Phasen können jedoch für gewöhnlich nicht als strukturierte suspendierende Systeme verwendet werden. Nützliche Mengen an Feststoff führen dazu, dass die Systeme nicht mehr gießbar sind und kleinere Mengen an Feststoff neigen dazu, zu sedimentieren. Auch sind die Konzentrationen, bei denen L_{α} -Phasen auftreten, häufig deutlich höher als die in flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln üblichen und/oder gewünschten Konzentrationen.

[0006] Die Haupttypen an strukturiertem System, die in der Praxis verwendet werden, basieren auf dispergierten lamellaren, sphärolitischen und abgeschwächt lamellaren Phasen.

[0007] Dispergierte lamellare Phasen sind Zweiphasensysteme, in denen die Tensid-Doppelschichten als parallele Platten angeordnet sind, um Bereiche aus L_{α} -Phasen zu bilden, die mit einer wässrigen Phase durchsetzt sind, um ein opakes gelartiges System zu bilden.

[0008] Sphärolitische Phasen umfassen kugelförmige Körper, die in der Technik gewöhnlich als Sphärolite bezeichnet werden, in denen Tensid-Doppelschichten als konzentrische Schalen angeordnet sind. Die Sphärolite haben für gewöhnlich einen Durchmesser im Bereich von 0,1 bis 15 μm und sind in einer wässrigen Phase nach der Art einer klassischen Emulsion dispergiert. Die Sphärolite interagieren, um ein strukturiertes System zu bilden.

[0009] Viele strukturierte Tensidsysteme liegen zwischen lamellar dispergiert und sphärolitisch. Die Tensidsysteme umfassen beide Strukturtypen. Für gewöhnlich werden Systeme mit einem stärker sphärolitischen Charakter bevorzugt, weil sie zu niedrigeren Viskositäten führen.

[0010] Eine dritte Art strukturierter Tensidsysteme umfasst eine erweiterte L_{α} -Phase. Sie unterscheidet sich von den zwei anderen Struktursystem-Typen dadurch, dass sie im Wesentlichen eine einzige Phase ist, und von konventionellen L_{α} -Phasen dadurch, dass sie einen breiteren d-Abstand hat.

[0011] Strukturierte Tensidsysteme mit dispergierten lamellaren oder sphärolitischen Phasen werden typischerweise durch die Wechselwirkung von Tensiden mit gelösten Elektrolytsalzen oder Basen gebildet.

[0012] Aus der WO 2007/085410 A1 sind beispielsweise strukturierte Handgeschirrspül- oder Scheuermittel bekannt.

[0013] Die Druckschrift US 2008/0233061 A1 betrifft strukturierte Reinigungsmittel mit Fließgrenze, die Alkylethersulfattensid, Alkylsulfattensid, Alkanolamid, Elektrolyt und Wasser enthalten.

[0014] Die Druckschrift EP 0 151 884 A2 betrifft flüssige Zusammensetzungen, die Wasser, Aktivsubstanzen, und Elektrolyt enthalten. Die beschriebenen Zusammensetzungen sind fließfähig und weisen eine Fließgrenze auf. Feststoffe können darin suspendiert werden.

[0015] Allerdings weisen derart strukturierte Tensidsysteme oftmals keine bzw. keine ausreichend hohen Fließgrenzen und/oder sehr hohe Mengen an Elektrolyt auf. Ferner besteht bei vielen Systemen die Gefahr einer Phasentrennung.

[0016] Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, ein strukturiertes flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Fließgrenze, welches insbesondere auch zum Einsatz in maschinellen Wasch- oder Geschirrspülmaschinen geeignet ist, bereitzustellen.

[0017] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, gemäß Anspruch 1.

[0018] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass durch Zugabe ausgewählter Mengen besagten anorganischen Salzes zu einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel mit speziellem Tensidsystem, umfassend ausgewählte anionische und nichtionische Tenside und Enzym, ein intern strukturiertes Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze

erhalten wird. Dieses Wasch- oder Reinigungsmittel ist ohne Zusatz eines Verdickungsmittels in der Lage, Partikel stabil zu dispergieren. Die Möglichkeit, auf polymere Verdickungsmittel verzichten zu können, hat nicht nur den Vorteil, dass die Mittel einfacher und kostengünstiger hergestellt werden können, sondern zusätzlich können unerwünschte Nebeneffekte eines polymeren Verdickungsmittels, wie Vergrauung bei der Behandlung von Textilien, vermieden werden.

Entsprechend ist in einer bevorzugten Ausführungsform das Wasch- oder Reinigungsmittel frei von polymerem Verdickungsmittel. Ferner ist das Wasch- oder Reinigungsmittel auch ohne Zusatz eines sonstigen polymeren Stabilisators oder Dispergators stabil. Zudem können die Wasch- oder Reinigungsmittel problemlos in maschinellen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden, da ihr Gehalt an anorganischem Salz im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten Wasch- oder Reinigungsmitteln deutlich reduziert ist.

[0019] Es ist bevorzugt, dass das anionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, C₁₂₋₁₈-Alkylsulfonate Estersulfonate, Alk(en)ylsulfate, Fettalkoholethersulfate und Mischungen daraus.

[0020] Es hat sich gezeigt, dass sich diese Sulfonat- und Sulfat-Tenside besonders gut zur Herstellung stabiler Flüssigwaschmittel mit Fließgrenze eignen. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel die als anionisches Tensid C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf.

[0021] Das anorganische Salz wird aus der Gruppe bestehend aus Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus ausgewählt-ist, da diese Salze sehr gut wasserlöslich sind.

[0022] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzlich dispergierte Partikel. Die dispergierten Partikel können Kapseln, Abrasivstoffe und/oder unlösliche Bestandteile des Wasch- oder Reinigungsmittels umfassen. Kapseln stellen bevorzugte dispergierte Partikel dar, da mit deren Hilfe empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden können.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssige 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.

[0024] Wässrige Wasch- oder Reinigungsmittel sind nicht nur einfacher und preiswerter zu formulieren, sie lösen sich in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren schneller und besser auf.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.

[0026] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel stabil in wasserlöslichen Umhüllungen verpackt werden können. Insbesondere bei Wasch- oder Reinigungsmitteln mit mehr als 5 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge an Wasch- oder Reinigungsmittel, war dies bisher nicht möglich. Die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel können nun beispielsweise vorportioniert angeboten werden und bieten so den Verbrauchern einen höheren Komfort bezüglich der Dosierung.

[0027] Das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält mindestens ein Enzym. Der Einsatz von Enzymen in Waschmitteln ist seit vielen Jahren bekannt und Standard geworden.

[0028] Da es sich jedoch bei der Protease selbst und bei anderen Enzymen um Proteine handelt, neigt die Protease in Flüssigwaschmitteln zu einem Selbstabbau bzw. zum Abbau anderer Enzyme. Aus diesem Grund ist eine Stabilisierung von Enzymen insbesondere in flüssigen Systemen erforderlich. Im Stand der Technik erfolgt dies üblicherweise durch die Inhibierung der Protease, bei der das aktive Zentrum reversibel blockiert wird. Eine derartige Stabilisierung wird üblicherweise durch Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester und/oder durch den Einsatz von Polyolen erreicht. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die flüssigen strukturierten Wasch- oder Reinigungsmittel dazu verwendet werden können, die Stabilität von Enzymen zu erhöhen. Dabei hat es sich erwiesen, dass der Einsatz üblicher Enzymstabilisatoren verringert werden kann, ja sogar, dass auf den Einsatz üblicher Enzymstabilisatoren insgesamt verzichtet werden kann.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind daher flüssige strukturierte und enzymhaltige Wasch- oder Reinigungsmittel frei von Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester. Darunter sind vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-, meta- oder para-substituierte Phenylboronsäuren zu erwähnen, insbesondere 4-Formylphenyl-Boronsäure (4-FPBA) beziehungsweise die Salze oder Ester der genannten Verbindungen.

[0030] Ein aus der Literatur bekanntes Stabilisierungsmittel für Enzyme in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln sind Polyole, insbesondere Glycerin sowie das 1,2-Propylenglykol. Überraschenderweise wurde gefunden, dass derartige Polyole in den flüssigen strukturierten Wasch- oder Reinigungsmitteln nicht zur Stabilisierung von Enzymen benötigt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind daher die erfindungsgemäßen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel frei von Glycerin und 1,2-Propylenglykol.

[0031] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen flüssige strukturierte und enzymhaltige Wasch- oder Reinigungsmittel weder polymere Verdickungsmittel noch Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren

Salze oder Ester auf.

[0032] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen flüssige strukturierte und enzymhaltige Wasch- oder Reinigungsmittel weder Glycerin und/oder 1,2-Propylenglykol noch Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester auf.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen flüssige strukturierte und enzymhaltige Wasch- oder Reinigungsmittel weder Glycerin und/oder 1,2-Propylenglykol noch polymere Verdickungsmittel noch Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester auf.

[0034] Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen.

[0035] Die Erfindung umfasst auch die Verwendung von 8 bis 25 Gew.-% besagten anorganischen Salzes zur Erzeugung einer Fließgrenze in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, gemäß Anspruch 13.

[0036] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit Fließgrenze, gemäß Anspruch 14.

[0037] Im Folgenden soll die Erfindung unter anderem anhand von Beispielen eingehender beschrieben werden. Sofern nicht anders angegeben sind in der gesamten Anmeldung alle Mengen in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, angegeben.

[0038] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält ein anionisches Tensid, ein nichtionisches und ein ausgewähltes anorganisches Salz und mindestens ein Enzym.

[0039] Als anionisches Tensid werden Sulfonate und/oder Sulfate eingesetzt. Der Gehalt an anionischem Tensid beträgt 7 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0040] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-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 C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0041] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0042] Auch Fettalkoholethersulfate, wie 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.

[0043] 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 C₉₋₁₃-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 C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate im Verhältnis 2:1.

[0044] Zusätzlich zu dem anionischen Tensid kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] Das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält neben dem anionischen Tensid auch nichtionisches Tensid. Das nichtionische Tensid umfasst alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0048] Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und

methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C₁₆₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

[0049] Der Gehalt an nichtionischem Tensid beträgt 3 bis 15 Gew.-% und vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0050] Die Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0051] Ein weiterer essentieller Bestandteil des Wasch- oder Reinigungsmittels ist das besagte anorganische Salz. Dieses wird in Abhängigkeit vom eingesetzten Tensidsystem in einer Menge von 8 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt. Die Menge an besagtem anorganischem Salz wird derart gewählt, dass das Verhältnis Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid zu anorganischem Salz im Bereich von 1,4:1 bis 1:1 liegt.

[0052] Die enthaltenen anorganischen 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 einer Mischung aus Natriumchlorid und Kaliumsulfat erhalten.

[0053] Die Zugabe des besagten anorganischen Salzes führt durch Ausbildung lamellarer Strukturen zu einem intern strukturierten flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel mit sehr guten dispergierenden Eigenschaften.

[0054] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel ist äußerst stabil und zeigt keinerlei Phasentrennung und/oder Ausfällung der anionischen und/oder nichtionischen Tenside. Das Wasch- oder Reinigungsmittel ist makroskopisch einphasig und weist eine Fließgrenze auf.

[0055] Zusätzlich hat das besagte anorganische Salz einen Einfluss auf die Viskosität des Wasch- oder Reinigungsmittels und mit Hilfe des anorganischen 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.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Wasch- oder Reinigungsmittel frei von polymerem Verdickungsmittel.

[0057] Zusätzlich zu dem anionischen Tensid, dem nichtionischen Tensid und dem anorganischen Salz 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, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotupe, 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.

[0058] Als Gerüststoffe, die in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0059] Organische Gerüststoffe, welche in dem Wasch- oder Reinigungsmittel vorhanden sein können, sind beispielsweise 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), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0060] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0061] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0062] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0063] Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymeren mit einer Molmassen von 1.000 bis 5.000 g / mol in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

[0064] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält ein Enzym oder eine Mischung aus Enzymen. Das bedeutendste Waschmittelenzym ist dabei Protease. Geeignet sind außer Proteasen aber insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen wie der (Poly)Esterasen, Lipasen Amylasen, Glykosylhydrolasen, Hemicellulase, Cutinasen, β -Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Mannanasen, Perhydrolasen, Oxireduktasen und/oder Laccasen.

[0065] 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.

[0066] Ohne sich auf diese Theorie einschränken zu wollen, wird davon ausgegangen, dass die makroskopische Einphasigkeit durch die lamellare Phase eine Mikrokompartmentierung aufweist. Es wird vermutet, dass die Enzymmoleküle zwischen den Lamellen gefangen und die Mobilität der Enzyme entsprechend eingeschränkt ist. Dadurch können sie nicht diffusiv zueinander gelangen und sich nicht gegenseitig inaktivieren, selbst wenn sie nicht inhibiert sind. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt die Repetitionslänge der lamellaren Phase (Periodizität) zwischen 10 und 20 nm, vorzugsweise 11 bis 16 nm und unter noch stärkerer Bevorzugung 12 bis 14 nm. Derartige Repetitionslängen lassen sich beispielsweise aus Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen (SAXS) berechnen.

[0067] 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.

[0068] Daneben können dem Wasch- oder Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoe-thylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Es ist allerdings bevorzugt, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel einen Alkohol, insbesondere Ethanol und/oder Glycerin, in Mengen zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel enthält.

[0069] Neben diesen Bestandteilen kann ein Wasch- oder Reinigungsmittel dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung vorzugsweise 1 bis 2000 μm beträgt, enthalten.

[0070] 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.

[0071] 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.

[0072] 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, Farb- 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.

[0073] 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 2000 μm liegen.

[0074] 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 "Matrixpartikel" bezeichnet.

[0075] 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 Speckles 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.

[0076] Die Kapseln 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 aufräumen oder sedimentieren.

[0077] Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Kapseln erfolgt üblicherweise durch Zerstörung der Hülle bzw. der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung.

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel Kapseln in denen ein oder mehrere Duftstoffe enthalten sind.

[0079] 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.

[0080] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die flüssigen 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.-%.

[0081] Wasserlösliche Verpackungen sind auf verschiedenen Gebieten der Industrie bekannt und wurden in letzter Zeit in der Wasch- oder Reinigungsmittelindustrie zum Verpacken spezieller Wasch- oder Reinigungsmittel für automatische Geschirrspül- oder Wäschewaschmaschinen verwendet.

[0082] Durch die Verpackung in einem wasserlöslichen Behälter kamen bisher fast nur nahezu wasserfreie Wasch- oder Reinigungsmittel zum Einsatz. Umso überraschender wurde gefunden, dass Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem speziellem Tensidsystem aus anionischen und nichtionischen tensiden sowie spezifischen Mengen an anorganischem Salz stabil in wasserlöslichen Behältern verpackt werden können.

[0083] Entsprechend ist in einer besonders bevorzugten Ausführungsform das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.

[0084] Solche verpackten Wasch- oder Reinigungsmittel können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegelns (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

[0085] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

[0086] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, die Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholderivate und Gemische davon umfassen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer, vorzugsweise aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0087] Die wasserlösliche Verpackung, umfassend das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel und die wasserlösliche Umhüllung kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein.

[0088] Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel kann zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen verwendet werden.

[0089] 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 zugegeben. Anschließend wird, falls vorhanden, die Fettsäure zugegeben und es erfolgt die Verseifung des Fettsäureanteils 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.

[0090] Die Fließgrenzen der Wasch- oder Reinigungsmittel wurden mit einem Rotationsrheometer der Firma TA-Instruments, Typ AR G2 gemessen. Hierbei handelt es sich um ein so genanntes schubspannungskontrolliertes Rheometer.

[0091] Zur Messung einer Fließgrenze mit einem schubspannungskontrollierten Rheometer sind in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, die dem Fachmann bekannt sind.

[0092] Zur Bestimmung der Fließgrenzen im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde bei 23 °C folgendermaßen vorgegangen:

Die Proben wurden 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 γ der Probe gemessen. Die Deformation wird in einem doppellogarithmischen 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.

[0093] In der folgenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen zweier erfindungsgemäßer Wasch- oder Reinigungsmittels E1 und E2 sowie die Zusammensetzungen von drei Vergleichsbeispielen V1 bis V3 gezeigt (alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, angegeben).

Tabelle 1:

	Gew.-%				
Inhaltsstoffe	V1	V2	V3	E1	E2
C ₁₂ -C ₁₈ ROH (7 EO)	4	4	4	4	4
Na-Laurylethersulfat (2 EO)	8	8	8	8	8
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäure, Natriumsalz	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Lin. C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, Natriumsalz	4	4	4	4	4
Phosphonsäure, Na-Salz	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Optischer Aufheller	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Silikon-Entschäumer	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Citronensäure, Natriumsalz	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Natriummetaborat	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Ethanol	3	3	3	3	3
Enzyme (Cellulase, Amylase & Protease)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Parfüm	0,2	0,2	0,2	0,2	--
Parfüm-Kapseln (Ø = 15 µm)	--	--	--	--	0,2
Farbstoff	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
NaCl	3	10	11	13	13
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Fließgrenze	--	--	--	+	+
Gesamtmenge anion. + nichtion. Tensid / NaCl	5,33:1	1,60:1	1,45:1	1,23:1	1,23:1

[0094] Der pH-Wert der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel lag bei 8,4.

[0095] Die zwei Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 waren bei Raumtemperatur über 6 Wochen stabil. Insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel E2 zeigte keine nennenswerte Aufrahmung und/oder Sedimentation der dispergierten Kapseln.

Bei Zugabe von bis zu 3 Gew.-% NaCl zu dem in den Beispielen offenbarten Tensidsystem konnte eine Erhöhung der Viskosität, jedoch keine Fließgrenze beobachtet werden. Bei weiterer Zugabe von NaCl sank die Viskosität wieder ab. Die Wasch- oder Reinigungsmittel mit bis zu 10 Gew.-% NaCl (Wasch- oder Reinigungsmittel V1 und V2) waren stabil, zeigten aber keine Fließgrenze. Bei Salzkonzentrationen von größer 10 Gew.-% bis 11 Gew.-% waren die Wasch- oder Reinigungsmittel (beispielsweise Wasch- oder Reinigungsmittel V3) makroskopisch zweiphasig und wiesen keine Fließgrenze auf. Bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration und ab einem Verhältnis Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid zu anorganischem Salz im Bereich von kleiner gleich 1,4:1 wurden makroskopisch einphasige Wasch- oder Reinigungsmittel (beispielsweise Wasch- oder Reinigungsmittel E1) mit Fließgrenze erhalten.

[0097] Zur Herstellung von wasserlöslichen Verpackungen wurde eine Folie aus Polyvinylalkohol vom Typ M 8930

(ex Monosol) mit einer Dicke von 90 µm zum Ausbilden einer Ausbuchtung mittels Vakuum in eine Mulde gezogen. Anschließend wurde die Ausbuchtung mit 30 ml des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels E1 befüllt. Nach Bedecken der mit dem Mittel befüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage einer Folie aus Polyvinylalkohol vom Typ M 8930 wurden die erste und zweite Lage miteinander versiegelt. Die Siegelungstemperatur betrug 170 °C und die Siegelungsdauer 1,5 Sekunden.

[0098] Die wasserlöslichen Verpackungen wurden bei Raumtemperatur und 50% Luftfeuchtigkeit gelagert. Auch nach 8 Wochen Lagerzeit konnte keinerlei An- oder Auflösung der wasserlöslichen Umhüllung aus Polyvinylalkohol und dadurch bedingte Leckagen beobachtet werden.

[0099] In der folgenden Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen von zwei erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln E3 und E4 sowie die Zusammensetzung von einem Vergleichsbeispiel angegeben (alle Mengen sind in Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, angegeben).

Tabelle 2:

Inhaltsstoffe	E3	E4	V4
C ₁₂ -C ₁₈ ROH (7 EO)	4	4	4
Na-Laurylathersulfat (2 EO)	8	8	8
Lin. C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, Natriumsalz	4	4	--
C ₁₂ -C ₁₈ -Fettsäure, Natriumsalz	1,4	1,4	1,4
Phosphonsäure, Na-Salz	0,7	0,7	0,7
Optischer Aufheller	0,1	0,1	0,1
Silikon-Entschäumer	0,02	0,02	0,02
Citronensäure, Natriumsalz	2,5	2,5	2,5
Natriummetaborat	1,0	--	--
Ethanol	3	3	3
Protease	1	1	1
Cellulase, Amylase, Mannanase, Lipase	0,8	0,8	0,8
Parfüm	0,2	0,2	0,2
Farbstoff	0,0001	0,0001	0,0001
NaCl	13	13	13
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Gesamtmenge anion. + nichtion. Tensid / NaCl	1,23:1	1,23:1	1:0,97

[0100] Der pH-Wert der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel (eingestellt mit 50%iger Natronlauge) lag bei 8,4.

[0101] Als Protease wurde eine Protease-Präparation eingesetzt, welche als Protease die Variante F49 aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/023221 enthielt.

[0102] Das Natriumchlorid der Zusammensetzung E3 konnte vollständig oder teilweise durch Kaliumsulfat ersetzt werden.

[0103] Die zwei erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel E3 und E4 waren bei Raumtemperatur über eine Lagerzeit von 8 Wochen stabil.

[0104] Der Lamellenabstand der Rezepturen E3 und E4 wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuung charakterisiert. Aus dem in den Streukurven vorgefundenen Bragg-Peak ließ sich eine Periodizität von 12 bis 14 nm berechnen.

[0105] In der folgenden Tabelle 3 wird die Enzymstabilität der in E3 und E4 eingesetzten Protease wiedergegeben, gemessen gegen eine Vergleichsrezeptur V1, die weder Metaborat als Stabilisator des Enzyms noch Alkylbenzolsulfonat enthielt (Ausgleich über Wasser); das Verhältnis Gesamtmenge anionische sowie nichtionische Tensid zu Natriumchlorid betrug in V1 nahezu 1:0,97 und lag damit außerhalb des beanspruchten Bereichs.

[0106] Die proteolytische Aktivität wurde über die Freisetzung des Chromophors para-Nitroanilin (pNA) aus dem Substrat suc-L-Ala-L-Ala-L-Pro-L-Phe-p-Nitroanilid (suc-AAPF-pNA) bestimmt. Die Protease spaltet das Substrat und setzt pNA frei. Die Freisetzung des pNA verursacht eine Zunahme der Extinktion bei 410 nm, deren zeitlicher Verlauf ein Maß für die enzymatische Aktivität ist (vgl. Del Mar et al., 1979). Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 25°C, bei pH 8,6 und einer Wellenlänge von 410 nm. Die Messzeit betrug 5 Minuten bei einem Messintervall von 20 bis 60 Sekunden.

[0107] Die Lagerversuche fanden bei 37 °C statt. Für E3 (Salzmatrix und Stabilisator) wurde nahezu kein Aktivitätsverlust der Protease festgestellt. Auch E4 (Salzmatrix ohne zusätzlichen Stabilisator) zeigte eine überzeugende Reststabilität. Die Reststabilität der Protease in E4 ist besonders überzeugend im direkten Vergleich mit V1 (Salzmatrix ohne zusätzlichen Stabilisator wie in E4 sowie Veränderung des Tensidsystems, wodurch ein Tensid-Salz-Verhältnis außer-

halb des beanspruchten Bereichs resultierte).

Tabelle 3:

Lagerzeit in Tagen	Restaktivität der Protease in %		
	E1	E2	V1
0 (Start)	100	100	100
7	96	92	16
14	100		5
21		72	
28	102		
49		56	
56	94		

Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit Fließgrenze, enthaltend

- 7 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonat-Tensiden, Sulfat-Tensiden und Mischungen daraus,
- 3 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Fettsäureamiden, alkoxylierten Fettsäureamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylphenolpolyglycolethern, Aminoxiden, Alkylpolyglucosiden und Mischungen daraus und
- 8 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Salzes, wobei das anorganische Salz ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus,
- mindestens ein Enzym,

wobei das Verhältnis Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid zu anorganischem Salz im Bereich von 1,4:1 bis 1:1 liegt.

2. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate Estersulfonate, Alk(en)ylsulfate, Fettalkoholethersulfate und Mischungen daraus.

3. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anionische Tensid C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfasst.

4. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel dispergierte Partikel enthält.

5. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die dispergierten Partikel Kapseln, Abrasivstoffe und/oder unlösliche Bestandteile der Wasch- oder Reinigungsmittel sind.

6. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, 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.

7. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.

8. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es

frei von Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salzen oder Estern ist.

9. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass es** kein Glycerin und/oder 1,2-Propylenglykol enthält.

10. Verwendung des Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen.

11. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Repetitionslänge der lamellaren Phase (Periodizität) von 10 bis 20 nm, vorzugsweise von 11 bis 16 nm und insbesondere von 12 bis 14 nm aufweist.

12. Verwendung von 8 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Salzes zur Erzeugung einer Fließgrenze in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend

- 7 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Sulfonat-Tensiden, Sulfat-Tensiden und Mischungen daraus und
- 3 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Fettsäureamiden, alkoxylierten Fettsäureamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylphenolpolyglycolethern, Aminoxiden, Alkylpolyglucosiden und Mischungen daraus,
- mindestens ein Enzym,

wobei das Verhältnis Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid zu anorganischem Salz im Bereich von 1,4:1 bis 1:1 liegt und das anorganische Salz ausgewählt ist aus der Gruppe, umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus.

13. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit Fließgrenze, enthaltend

- 7 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid bestehend aus Sulfonat-Tensiden, Sulfat-Tensiden und Mischungen daraus und
- 3 bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus alkoxylierten Fettalkoholen, alkoxylierten Fettsäurealkylestern, Fettsäureamiden, alkoxylierten Fettsäureamiden, Polyhydroxyfettsäureamiden, Alkylphenolpolyglycolethern, Aminoxiden, Alkylpolyglucosiden und Mischungen daraus, und
- mindestens ein Enzym,

bei dem dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel 8 bis 25 Gew.-% eines anorganischen Salzes ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Mischungen daraus zugesetzt werden, so dass das Verhältnis Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid zu anorganischem Salz im Bereich von 1,4:1 bis 1:1 liegt.

Claims

1. A liquid washing or cleaning agent having a yield point, containing

- from 7 to 20 wt.% of anionic surfactant selected from the group consisting of sulfonate surfactants, sulfate surfactants and mixtures thereof,
 - from 3 to 15 wt.% of non-ionic surfactant, selected from the group consisting of alkoxyated fatty alcohols, alkoxyated fatty acid alkyl esters, fatty acid amides, alkoxyated fatty acid amides, polyhydroxy fatty acid amides, alkylphenol polyglycol ethers, amine oxides, alkyl polyglucosides and mixtures thereof and
 - from 8 to 25 wt.% of an inorganic salt, wherein the inorganic salt is selected from the group comprising sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, sodium carbonate, potassium sulfate, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, calcium carbonate, magnesium chloride and mixtures thereof,
 - at least one enzyme,
- wherein the ratio of the total amount of anionic and non-ionic surfactant to inorganic salt is in the range of from

1.4:1 to 1:1.

2. The liquid washing or cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** the anionic surfactant is selected from the group comprising C₉₋₁₃ alkylbenzene sulfonates, olefin sulfonates, C₁₂₋₁₈ alkane sulfonates, ester sulfonates, alk(en)yl sulfates, fatty alcohol ether sulfates and mixtures thereof.
3. The liquid washing or cleaning agent according to claim 2, **characterized in that** the anionic surfactant comprises C₉₋₁₃ alkylbenzene sulfonates and fatty alcohol ether sulfates.
4. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the liquid washing or cleaning agent contains dispersed particles.
5. The liquid washing or cleaning agent according to claim 4, **characterized in that** the dispersed particles are capsules, abrasive substances and/or insoluble components of the washing or cleaning agent.
6. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the washing or cleaning agent contains more than 5 wt.%, preferably more than 15 wt.% and particularly preferably more than 25 wt.%, of water, in each case based on the total amount of washing or cleaning agent.
7. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the washing or cleaning agent is packaged in a water-soluble wrapping.
8. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 7, **characterized in that** it is free of borax, boric acids, boronic acids or salts or esters thereof.
9. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 8, **characterized in that** it does not contain glycerol and/or 1,2 propylene glycol.
10. The use of the washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 9 for washing and/or cleaning textile fabrics or hard surfaces.
11. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 10, **characterized in that** it has a lamellar phase repetition length (periodicity) of from 10 to 20 nm, preferably 11 to 16 nm and in particular 12 to 14 nm.
12. The use of from 8 to 25 wt.% of an inorganic salt for producing a yield point in a liquid washing or cleaning agent, containing
 - from 7 to 20 wt.% of anionic surfactant selected from the group consisting of sulfonate surfactants, sulfate surfactants and mixtures thereof and
 - from 3 to 15 wt.% of non-ionic surfactant, selected from the group consisting of alkoxyated fatty alcohols, alkoxyated fatty acid alkyl esters, fatty acid amides, alkoxyated fatty acid amides, polyhydroxy fatty acid amides, alkylphenol polyglycol ethers, amine oxides, alkyl polyglucosides and mixtures thereof,
 - at least one enzyme,wherein the ratio of the total amount of anionic and non-ionic surfactant to inorganic salt is in the range of from 1.4:1 to 1:1 and the inorganic salt is selected from the group comprising sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, sodium carbonate, potassium sulfate, potassium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, calcium chloride, magnesium chloride and mixtures thereof.
13. A method for preparing a liquid washing or cleaning agent having a yield point, containing
 - from 7 to 20 wt.% of anionic surfactant consisting of sulfonate surfactants, sulfate surfactants and mixtures thereof and
 - from 3 to 15 wt.% of non-ionic surfactant, selected from the group consisting of alkoxyated fatty alcohols, alkoxyated fatty acid alkyl esters, fatty acid amides, alkoxyated fatty acid amides, polyhydroxy fatty acid amides, alkylphenol polyglycol ethers, amine oxides, alkyl polyglucosides and mixtures thereof, and
 - at least one enzyme,in which method from 8 to 25 wt.% of an inorganic salt selected from the group comprising sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, sodium carbonate, potassium sulfate, potassium carbonate, sodium hydro-

gen carbonate, potassium hydrogen carbonate, calcium chloride, magnesium chloride and mixtures thereof is added to the liquid washing or cleaning agent such that the ratio of the total amount of anionic and non-ionic surfactant to inorganic salt is in the range of from 1.4:1 to 1:1.

5

Revendications

1. Composition détergente liquide à limite d'écoulement, contenant

- 10 - de 7 à 20 % en poids de tensioactif anionique choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs sulfonates, les tensioactifs sulfates et les mélanges de ceux-ci,
 - de 3 à 15 % en poids de tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué par les alcools gras alcoxylés, les alkylesters d'acides gras alcoxylés, les amides d'acides gras, les amides d'acides gras alcoxylés, les amides d'acides gras polyhydroxylés, les polyglycoléthers d'alkylphénol, les oxydes d'amines, les polyglucosides d'alkyle et les mélanges de ceux-ci et
 15 - de 8 à 25 % en poids d'un sel inorganique, le sel inorganique étant choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, le sulfate de potassium, le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et les mélanges de ceux-ci,
 20 - au moins une enzyme,

le rapport de la quantité totale du tensioactif anionique et non ionique au sel inorganique se situant dans la plage de 1,4:1 à 1:1.

- 25 2. Composition détergente liquide selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le tensioactif anionique est choisi dans le groupe comprenant les sulfonates d'alkylbenzène en C₉ à C₁₃, les sulfonates d'oléfines, les sulfonates d'alcane en C₁₂ à C₁₈, les sulfonates d'ester, les sulfates d'alkyle/d'alcényle, les sulfates d'éther d'alcool gras et les mélanges de ceux-ci.
- 30 3. Composition détergente liquide selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** le tensioactif anionique comprend des sulfonates d'alkylbenzène en C₉ à C₁₃ et des sulfates d'éther d'alcool gras.
4. Composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la composition détergente liquide contient des particules dispersées.
- 35 5. Composition détergente liquide selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** les particules dispersées sont des capsules, des substances abrasives et/ou des constituants insolubles des compositions détergentes liquides.
6. Composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** la composition détergente contient plus de 5 % en poids, de préférence plus de 15 % en poids et de manière particulièrement préférée plus de 25 % en poids d'eau, dans chaque cas par rapport à la quantité totale de composition détergente.
- 40 7. Composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la composition détergente est conditionnée dans une enveloppe hydrosoluble.
- 45 8. Composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce qu'elle** est exempte de borax, d'acides boriques, d'acides boroniques ou de leurs sels ou leurs esters.
9. Composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'elle** ne contient pas de glycérine et/ou pas de 1,2-propylèneglycol.
- 50 10. Utilisation de la composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 9 pour le lavage et/ou le nettoyage de structures planes textiles ou de surfaces dures.
- 55 11. Composition détergente liquide selon l'une des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce qu'elle** présente une longueur de répétition de la phase lamellaire (périodicité) de 10 à 20 nm, de préférence de 11 à 16 nm et en particulier de 12 à 14 nm.

12. Utilisation de 8 à 25 % en poids d'un sel inorganique pour l'obtention d'une limite d'écoulement dans une composition détergente liquide contenant

- de 7 à 20 % en poids de tensioactif anionique choisi dans le groupe constitué par les tensioactifs sulfonates, les tensioactifs sulfates et les mélanges de ceux-ci et
- de 3 à 15 % en poids de tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué par les alcools gras alcoxylés, les alkylesters d'acides gras alcoxylés, les amides d'acide gras, les amides d'acide gras alcoxylés, les amides d'acide gras polyhydroxylés, les polyglycoléthers d'alkylphénol, les oxydes d'amines, les polyglucosides d'alkyle et les mélanges de ceux-ci et,
- au moins une enzyme,

le rapport de la quantité totale du tensioactif anionique et non ionique au sel inorganique se situant dans la plage de 1,4:1 à 1:1 et le sel inorganique étant choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, le sulfate de potassium, le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et les mélanges de ceux-ci,

13. Procédé de production d'une composition détergente liquide à limite d'écoulement, contenant

- de 7 à 20 % en poids de tensioactif anionique constitué par les tensioactifs sulfonates, les tensioactifs sulfates et les mélanges de ceux-ci et
- de 3 à 15 % en poids de tensioactif non ionique choisi dans le groupe constitué par les alcools gras alcoxylés, les alkylesters d'acides gras alcoxylés, les amides d'acide gras, les amides d'acide gras alcoxylés, les amides d'acide gras polyhydroxylés, les polyglycoléthers d'alkylphénol, les oxydes d'amines, les polyglucosides d'alkyle et les mélanges de ceux-ci et
- au moins une enzyme,

dans lequel 8 à 25 % d'un sel inorganique choisi dans le groupe comprenant le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le sulfate de sodium, le carbonate de sodium, le sulfate de potassium, le carbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et les mélanges de ceux-ci sont ajoutés à la composition détergente liquide, de sorte que le rapport de la quantité totale du tensioactif anionique et non ionique au sel inorganique se situe dans la plage de 1,4:1 à 1:1.

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 2007085410 A1 **[0012]**
- US 20080233061 A1 **[0013]**
- EP 0151884 A2 **[0014]**
- WO 95023221 A **[0101]**