

(19)



(11)

EP 3 460 033 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.03.2019 Patentblatt 2019/13

(51) Int Cl.:
C11D 17/00 (2006.01) **C11D 1/42** (2006.01)
C11D 1/52 (2006.01) **C11D 1/86** (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01) **C11D 1/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18193925.7**

(22) Anmeldetag: **12.09.2018**

(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

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

(72) Erfinder:
• **Klemmer, Anna**
40597 Düsseldorf (DE)
• **Schmiedel, Peter**
40591 Düsseldorf (DE)
• **Yapici, Filiz**
40231 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **25.09.2017 DE 102017216885**

(54) **FLÜSSIGE WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELZUSAMMENSETZUNG MIT FLIESSGRENZE**

(57) Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet flüssiger Tensidzusammensetzungen und betrifft die Erzeugung einer Fließgrenze in besagten flüssigen Tensidzusammensetzungen. Die Tensidzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie bezogen auf das Gesamtgewicht eine Gesamtmenge von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-% mindestens eines nichtpolymeren, tensidischen Verdickungsmittels enthalten, und eine Gesamtmenge von 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines vom Verdickungsmittel unterschiedlichen Tensids enthalten; eine Fließgrenze, bevorzugt von 0,1 bis 1000 Pa aufweisen; eine fraktale Dimension D_f im Bereich von 1,0 bis 3,0 aufweisen; und einen Avrami-Wert n im Bereich von 0,98 bis 3,00 aufweisen. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der besagten flüssigen Tensidzusammensetzungen mit Fließgrenze.

EP 3 460 033 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet flüssiger Tensidzusammensetzungen und betrifft die Erzeugung einer Fließgrenze in besagten flüssigen Tensidzusammensetzungen. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der besagten flüssigen Tensidzusammensetzungen mit Fließgrenze.

[0002] Zur Einarbeitung in flüssige Tensidzusammensetzungen, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, bieten sich entweder solche Inhaltsstoffe an, die sich in der flüssigen Phase des Mittels lösen oder sich ungelöst entsprechend homogen suspendieren lassen. Im Falle von unlöslichen Inhaltsstoffen ist eine stabile, homogene Suspension für die Funktion und Ästhetik des Wasch- oder Reinigungsmittels notwendig. Sedimentierte Feststoffpartikel können Verklumpen und bei der Anwendung zu lokalen Überkonzentrationen des Inhaltsstoffes und damit zur ungleichmäßigen Dosierung je Waschladung führen. Sichtbare Verklumpungen, schmierige Niederschläge oder Ablagerungen des festen Inhaltsstoffs an eine z.B. transparente Wandung des Vorratsgefäßes bedeuten zudem einen ästhetischen Makel.

[0003] Es ist üblich und bekannt einige, ggf. eingefärbte, vom nackten menschlichen Auge in Suspension in einer transparenten oder transluzenten, flüssigen Phase als individualisierte Teilchen erkennbare Feststoffpartikel, die oftmals als Speckles bezeichnet werden, in flüssige Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen einzuarbeiten. Entsprechende Partikel weisen zu diesem Zweck eine entsprechende Partikelgröße auf und bieten dem Verbraucher einen ästhetischen Reiz. Mikrokapseln sind ebenfalls geeignete feste, partikelförmige Inhaltsstoffe und umfassen jede dem Fachmann bekannte Art von Kapsel, insbesondere jedoch Kern-Schale-Kapseln und Matrixkapseln. Matrixkapseln sind poröse Formkörper, die eine Struktur ähnlich zu einem Schwamm aufweisen. Kern-Schale-Kapseln sind Formkörper, die einen Kern und eine Schale aufweisen. Allerdings neigen alle diese Feststoffpartikel, insbesondere die Speckles, in flüssigen Tensidzusammensetzungen zur Sedimentation.

[0004] Die Sedimentation von Partikeln aus der Suspension wird üblicherweise durch die Verwendung von Tensidzusammensetzungen mit einer Fließgrenze vermieden. Eine Fließgrenze kann durch die Auswahl spezieller Tensidkombinationen meist in Gegenwart eines Elektrolytsalzes durch Etablierung einer lamellaren Phase erzeugt werden.

Auch der Einsatz ausgewählter polymerer Verdicker ist für eine Erzeugung einer Fließgrenze denkbar. Insbesondere Tensidzusammensetzungen mit hoher Tensidkonzentration lassen sich schwer mit einer Fließgrenze ausstatten, da der Bereich im Phasendiagramm des jeweiligen Tensidsystems in welchem die Erzeugung einer Fließgrenze möglich ist, meist sehr eng ist. Durch Ausnutzung lyotroper flüssigkristalliner Mesophasen wird bei hoher Tensidkonzentration meist eine zu hohe Fließgrenze erzielt. Das Fließverhalten ist in einem solchen Fall inhomogen (sogenanntes "klumpiges" Fließen). Ferner führt eine zu hohe Fließgrenze dazu, dass die suspendierten Partikel an der Wandung des Vorratsgefäßes der Tensidzusammensetzung anhaften.

[0005] Werden polymere Verdicker zur Ausbildung der Fließgrenze herangezogen, gelingt dies bei hoher Tensidkonzentration, insbesondere in Gegenwart von linearen Alkylbenzolsulfonaten, manchmal unter Verwendung von unwirtschaftlich hohen Mengen des polymeren Verdickers, oft gelingt es aber gar nicht. Große Verdickermengen beeinträchtigen darüber hinaus die Reinigungsleistung von Tensidzusammensetzungen, was insbesondere bei der Textilbehandlung zusätzlich zu einer Vergrauung des Textils führen kann.

[0006] Cellulose-basierte Verdicker sind gegenüber der Hydrolyse, beispielsweise durch im Mittel enthaltene Enzyme, wie Cellulasen, anfällig und verlieren daher bei längerer Lagerung ihre Wirkung.

[0007] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssige Tensidzusammensetzungen, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel mit hervorragender Wasch- bzw. Reinigungskraft, bereitzustellen, die eine Fließgrenze aufweisen und in die sich Feststoffpartikel (insbesondere Speckles) homogen suspendieren lassen, so dass diese bei Lagerbedingungen stabil in Suspension verbleiben.

[0008] Für diesen Zweck sollen beliebige flüssige Tensidzusammensetzungen ohne Fließgrenze durch Zusatz eines Verdickungsmittels strukturiert werden, ohne dass das Tensidsystem der resultierenden flüssigen Tensidzusammensetzung mit Fließgrenze im Vergleich zur unstrukturierten Tensidzusammensetzung durch den Zusatz des strukturierenden Verdickungsmittels oder eines dieses enthaltenden, flüssigen Premixes eine wesentliche Änderung erfährt. Es sollen durch die Verdickungsmittel bzw. den eingesetzten Premix einerseits möglichst wenige zusätzliche Fremdtenside in die flüssige Tensidzusammensetzung eingeschleppt werden. Andererseits soll das zur Strukturierung eingesetzte Verdickungsmittel oder der dieses enthaltende Premix in geringer Menge verwendet werden.

[0009] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich durch Einsatz eines nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittels flüssige Tensidzusammensetzungen mit einer Fließgrenze herstellen lassen. Werden diese Tensidzusammensetzungen als kontinuierliche Phase einer Suspension genutzt, so ist die feste Phase darin homogen und stabil suspendiert. Zudem lassen sich thermodynamisch mehrphasige Tensidformulierungen an einer makroskopischen Auftrennung hindern. Durch den Zusatz der besagten Verdickungsmittel kann eine Formulierung, die ähnlich einer Emulsion aus mehreren nicht mischbaren Flüssigphasen besteht, in ein lagerstabiles, makroskopisch einphasiges und homogenes Produkt umgewandelt werden.

[0010] Die zur Erzielung der Fließgrenze eingesetzten Verdickungsmittel lassen sich aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit und ihrer Fließfähigkeit leicht verarbeiten und dosieren, wobei der Einsatz vorzugsweise über entsprechende Premixes

erfolgt.

[0011] Ein erster Erfindungsgegenstand ist daher eine flüssige Tensidzusammensetzung, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Tensidzusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eine Gesamtmenge von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 8 Gew.-% mindestens eines nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittels enthält, mit den Maßgaben, dass die flüssige Tensidzusammensetzung

- eine Gesamtmenge von 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines vom Verdickungsmittel unterschiedlichen Tensids enthält;
- eine Fließgrenze, bevorzugt von 0,1 bis 1000 Pa, weiter bevorzugt 0,2 bis 100 Pa, besonders bevorzugt 1 bis 50 Pa, aufweist;
- eine fraktale Dimension D_f im Bereich von 1,0 bis 3,0, vorzugsweise 1,1 bis 2,0 aufweist; und
- einen Avrami-Wert n im Bereich von 0,98 bis 3,00, vorzugsweise 1,00 bis 2,90 aufweist.

[0012] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung auch Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Tensidzusammensetzung, insbesondere eines Wasch- oder Reinigungsmittels, gemäß der Erfindung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a) Herstellen eines Premixes durch Mischen des mindestens einen nicht polymeren, tensidischen Verdickungsmittels mit einem Tensidsystem, wobei das Tensidsystem mindestens ein Aniontensid, vorzugsweise ein Bisalkylsulfosuccinat, und mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein Alkylpolyglykolether, und optional Wasser umfasst; und
- b) Mischen des in Schritt a) erhaltenen Prämixes mit mindestens einem weiteren Bestandteil, vorzugsweise weiteren Tensiden, um die flüssige Tensidzusammensetzung zu erhalten

[0013] Im Sinne der Erfindung gilt für die Definition eines Zahlenbereichs, welcher "zwischen" zwei Bereichsgrenzen liegen soll, dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend, dass die Bereichsgrenzen nicht mit eingeschlossen sind. Zahlenbereiche, die von einer Bereichsgrenze bis zu einer anderen Bereichsgrenze definiert sind, schließen die Bereichsgrenzen mit ein.

[0014] Generell bedeutet "mindestens ein", wie hierin verwendet, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr, wobei sich die Angabe auf die Art des genannten Stoffes und nicht die absolute Anzahl der Moleküle bezieht.

[0015] Die erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen erhalten ihre erfindungsgemäße Fließgrenze durch den Einsatz besagter Verdickungsmittel.

[0016] Die Fließgrenze bezeichnet die kleinste Spannung (Kraft pro Fläche), oberhalb derer ein plastischer Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält. Sie wird daher in Pascal (Pa) angegeben.

[0017] 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.

[0018] Zur Messung einer Fließgrenze mit einem Schubspannungskontrollierten Rheometer sind in der Literatur verschiedene Verfahren beschrieben, die dem Fachmann bekannt sind.

[0019] Zur Bestimmung der Fließgrenzen im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde bei 20 °C folgendermaßen vorgegangen:

Die Proben wurden im Rheometer in einer "Stepped-Flow-Prozedur" mit einer mit der Zeit stufenweise ansteigenden Schubspannung σ beaufschlagt. Beispielsweise kann die Schubspannung im Laufe von 10 Minuten mit 10 Punkten pro Schubspannungsdekade vom kleinstmöglichen Wert (z.B. 2 mPa) auf z.B. 100 Pa gesteigert werden. Das Zeitintervall wird dabei so gewählt, dass die Messung "quasistatisch" erfolgt, d.h. dass sich die Deformation der Probe für jeden vorgegebenen Schubspannungswert ins Gleichgewicht begeben kann. Als Funktion dieser Schubspannung wird die Gleichgewichts-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 gemäß dem Hooke'schen Gesetz. 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 plastischen 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.

[0020] Unter einem nicht-polymeren Verdickungsmittel wird erfindungsgemäß eine Verbindung mit Verdickungswirkung verstanden, die nicht durch Polyreaktion von Monomeren erhalten wird. Monomere sind Moleküle, die durch

Polyreaktion ein Polymer bilden, wobei letzteres in dessen Molekülstruktur Wiederholungseinheiten aufweist, die aus dem Monomer resultieren. Ein Polymer weist in seiner Molekülstruktur mindestens 10 aus demselben Monomer resultierende Wiederholungseinheiten auf.

[0021] Ein Verdickungsmittel weist eine Verdickungswirkung auf, wobei es in einer Einsatzmenge von 0,1 Gew.-% die Viskosität der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung um mindestens 500 mPas erhöht.

[0022] Die Viskosität wird im Rahmen dieser Erfindung, falls nicht anders beschrieben, mit einem Rotationsrheometer (Kegel-Platte (40 mm Durchmesser, 1° Kegelwinkel)) bei einer Deformation von 0,1% und einer Frequenz von 1 Hz bei 40°C bestimmt.

[0023] Ein Stoff (z.B. Verdickungsmittel) ist organisch, wenn er Kohlenstoffatome und daran gebundene Wasserstoffatome enthält.

[0024] Ein Stoff (z.B. Verdickungsmittel) ist tensidisch, wenn er sich wie ein Tensid verhält, d.h. die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit bzw. die Grenzflächenspannung von Zweiphasensystemen senkt. Die Oberflächenspannung kommt dadurch zustande, dass für die Moleküle einer Flüssigkeit der Aufenthalt in der Volumenphase gegenüber dem Aufenthalt an einer Ober- oder Grenzfläche energetisch bevorzugt ist. Im Gegensatz dazu ist für Tenside aufgrund ihrer Struktur der Aufenthalt an der Grenzfläche günstiger, so dass bei Anwesenheit von Tensiden die zur Bildung der Oberfläche notwendige Arbeit (= Oberflächenspannung) verringert wird. Bei vollständiger Belegung der Oberfläche mit Tensidmolekülen bilden sich in der Volumenphase Aggregate, so genannte Mizellen. Mizellen können Stoffe einbinden, die nicht in der umgebenden Flüssigkeit löslich sind (z.B. Öl in Wasser). Die Übergangskonzentration, bei der sich Mizellen zu bilden beginnen, wird als Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) bezeichnet. Die CMC ist eine wichtige Kenngröße für Tenside. Ein tensidischer Stoff im Sinne der vorliegenden Erfindung weist somit eine CMC auf.

[0025] Ein Stoff (z.B. die erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung) ist falls nicht anders definiert eine Flüssigkeit, wenn er bei 25°C und 1013 mbar flüssig ist.

[0026] Ein Stoff ist falls nicht anders definiert ein Feststoff, wenn er bei 1013 mbar einen Schmelzpunkt von kleiner 25°C aufweist. Kapseln gelten im Sinne der Erfindung als Feststoff, wenn sie trotz der ggf. in ihnen enthaltenen flüssigen Bestandteile, makroskopisch bei 20°C als Feststoff vorliegen.

[0027] "Ungefähr", wie hierin in Bezug auf Zahlenwerte verwendet, bedeutet den Zahlenwert $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$. Die Ausdrücke "ca.", "etwa" und "ungefähr", werden hierin austauschbar verwendet. "Etwa 20°C" bedeutet somit 18-22°C, vorzugsweise 19-21°C.

[0028] Eine zwingende Komponente der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung ist ein nichtpolymeres, tensidisches, vorzugsweise organisches, Verdickungsmittel. Dieses kann in verschiedenen Ausführungsformen ein Molekulargewicht im Bereich von 200 g/mol bis 1500 g/mol (insbesondere von 150 g/mol bis 700 g/mol) aufweisen. Das Verdickungsmittel ist insbesondere geeignet, in den erfindungsgemäßen Konzentrationen von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tensidzusammensetzung, die gewünschten rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzung einzustellen, d.h. eine Fließgrenze, bevorzugt von 0,1 bis 1000 Pa, weiter bevorzugt 0,2 bis 100 Pa, besonders bevorzugt 1 bis 50 Pa; eine fraktale Dimension D_f im Bereich von 1,0 bis 3,0, vorzugsweise 1,1 bis 2,0; und einen Avrami-Wert n im Bereich von 0,98 bis 3,00, vorzugsweise 1,00 bis 2,90.

[0029] Die fraktale Dimension D_f und der Avrami-Wert n können wie bereits oben für die Viskositätsbestimmung beschrieben mit einem Rotationsrheometer (Kegel-Platte (40 mm Durchmesser, 1° Kegelwinkel)) bei einer Deformation von 0,1% und einer Frequenz von 1 Hz bei 40°C bestimmt werden. Die Kinetik des Verdickungsmittels lässt sich dabei über die Einstiegsphase, erste und zweite Gelierungsphase und die Gleichgewichtsphase erklären. Die fraktale Dimension beschreibt die Kompaktheit des entstehenden Gelnetzwerks in der ersten Gelierungsphase und wird durch die folgende lineare Gleichung bestimmt

$$\ln [(G'(t) - G'(0)) / (G'(\infty) - G'(0))] = ((3 - D_f) / D_f) \ln (t - t_g) + \ln k$$

[0030] Dabei ist $\ln$ der natürliche Logarithmus, k die Ratenkonstante, t die Zeit, t_g die Gelierungszeit, G' das Speichermodul, $G'(0)$ der Mittelwert der G' -Werte in der Einstiegsphase und $G'(\infty)$ der Mittelwert der G' -Werte in der Gleichgewichtsphase. An der Steigung wird der D_f -Wert als Maß für die Kompaktheit des Gelnetzwerks bestimmt. D_f -Werte im Bereich von 1,0 bis <1,5 zeigen eine lineare Netzwerkstruktur an, Werte im Bereich von 1,5 bis <2,0 eine niedrig kompakte Netzwerkstruktur und Werte von 2,0 bis 3,0 eine stark kompakte Netzwerkstruktur.

[0031] Der Avrami-Wert n beschreibt die Art der Gelnetzwerkfasern in der ersten Gelierungsphase und wird durch die folgende lineare Gleichung bestimmt:

$$\ln \{-\ln[1 - ((G'(t) - G'(0)) / (G'(\infty) - G'(0)))]\} = n \ln (t - t_g) + \ln k$$

[0032] An der Steigung wird der n-Wert bestimmt. Avrami-Werte von ~1 zeigen ein eindimensionales Wachstum von Fasern an, Werte im Bereich von >1 bis 1,7 Faserwachstum und-verzweigung, Werte im Bereich von 1,4 bis 2,3 ein stark verzweigtes Gelnetzwerk, Werte von ~3 ein dreidimensionales Wachstum von sphärolithischen Fasern und Werte >3 eine dreidimensionale Bündelung von Fasern bei der Bildung des Gelnetzwerks.

[0033] In bevorzugten Ausführungsformen ist das nicht-polymere, tensidische Verdickungsmittel wasserlöslich. "Wasserlöslich", wie in diesem Kontext verwendet, bedeutet, dass es bei 20°C eine Löslichkeit von mindestens 10g/L vorzugsweise mindestens 50g/L in destilliertem Wasser aufweist.

[0034] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen wird das Verdickungsmittel ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel



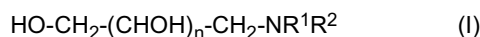
worin

X für eine Carbonylgruppe oder einen Methylenrest steht,

R¹ ausgewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C₁-C₃ Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl; R² ausgewählt wird aus C₁-C₁₈ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, C₈-C₂₄-Alkylresten, C₈-C₂₄-Monoalkenylresten, C₈-C₂₄-Di-alkenylresten, C₈-C₂₄-Trialkenylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkenylresten, C₁-C₃ Hydroxy-alkylresten, Methoxy-C₁-C₃-alkylresten oder -C(=O)-R³, und

R³ ausgewählt wird aus C₇-C₂₃ Alkyl-, Monoalkenyl-, Dialkenyl-, Trialkenyl-, Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylresten, vorzugsweise C₇-C₁₇ Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ und C₁₇-Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C₁₁ und C₁₃ Alkylresten oder einer Mischung davon.

[0035] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen wird das Verdickungsmittel ausgewählt aus Verbindungen der Formel (I)



wobei

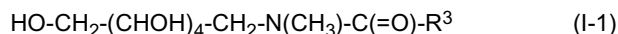
n 2 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, insbesondere 4, ist;

R¹ ausgewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C₁-C₃ Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl; R² ausgewählt wird aus C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten und -C(=O)-R³, vorzugsweise -C(=O)-R³; und

R³ ausgewählt wird aus C₇-C₂₃ Alkyl-, Monoalkenyl-, Dialkenyl-, Trialkenyl-, Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylresten, vorzugsweise C₇-C₁₇ Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ und C₁₇-Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C₁₁ und C₁₃ Alkylresten oder einer Mischung davon.

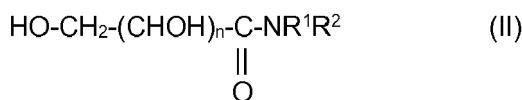
[0036] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der Formel (I) ist der Rest HO-CH₂-(CHOH)_n-CH₂-ein von einem Zucker, insbesondere einer Hexose (n=4), abgeleiteter Rest. Hierbei ist insbesondere Glucose als bevorzugter Rest zu nennen. R¹ ist vorzugsweise H oder ein kurzkettiger Alkylrest, insbesondere Methyl. R² ist vorzugsweise ein langkettiger Alkylrest, beispielsweise eine C₈-C₁₈ Alkylrest oder noch weiter bevorzugt ein Rest der Formel -C(=O)-R³. Dabei ist R³ vorzugsweise ein C₇-C₁₇ Alkylrest bzw. eine Mischung solcher Alkylreste mit unterschiedlichen Kettenlängen, noch bevorzugter ein C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ oder C₁₇-Alkylrest oder eine Mischung davon, am meisten bevorzugt sind C₁₁ und C₁₃ Alkylreste oder eine Mischung davon.

[0037] Ganz besonders bevorzugt sind daher Verbindungen der Formel (I-1)



wobei R³ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

[0038] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsformen wird das Verdickungsmittel ausgewählt aus Verbindungen der Formel (II)

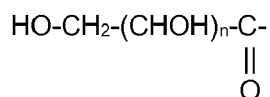


wobei

n 2 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, insbesondere 4, ist;

R¹ ausgewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C₁-C₃ Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl; R² ausgewählt wird aus C₁-C₇ Alkylresten, C₈-C₂₄-Alkylresten, C₈-C₂₄-Monoalkenylresten, C₈-C₂₄-Dialkenylresten, C₈-C₂₄-Trialkenylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkenylresten, C₁-C₃ Hydroxyalkylresten oder Methoxy-C₁-C₃-alkylresten, vorzugsweise C₈-C₁₈ Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈-Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C₁₂ und C₁₄ Alkylresten oder einer Mischung davon.

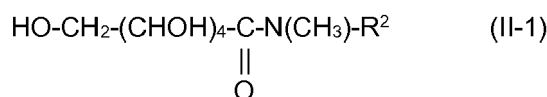
[0039] In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist der Rest



ein von einer

[0040] Glycuronsäure, insbesondere der Glycuronsäure einer Hexose (n=4), abgeleiteter Rest. Hierbei ist insbesondere Glucuronsäure als bevorzugter Rest zu nennen. R¹ ist vorzugsweise H oder ein kurzkettiger Alkylrest, insbesondere Methyl. R² ist vorzugsweise ein langkettiger Alkylrest, beispielsweise eine C₈-C₁₈ Alkylrest.

[0041] Ganz besonders bevorzugt sind daher Verbindungen der Formel (II-1)



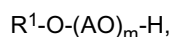
wobei R² die für Formel (II) angegebenen Bedeutungen hat.

[0042] Das Verdickungsmittel wird in einer Gesamtmenge von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eingesetzt. Besonders bevorzugte Mengen liegen im Bereich von 1,5 bis 6 Gew.-%.

[0043] Zusätzlich zu dem tensidischen Verdickungsmittel enthält die Tensidzusammensetzung auch mindestens ein vom Verdickungsmittel unterschiedliches Tensid, in einer Gesamtmenge von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 35 Gew.-%. Bei diesen Tensiden kann es sich um nichtionische, anionische, kationische, zwitterionische oder amphotere Tenside handeln, wobei es bevorzugt ist, dass die Tensidzusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid, mindestens ein nichtionisches Tensid oder, ganz besonders bevorzugt, mindestens ein anionisches Tensid und mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.

[0044] Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Oxo-Alkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, Fettsäurealkanolamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Hydroxymischether, Sorbitanfettsäureester, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxyde, Alkyl(poly)glycoside und Mischungen daraus.

[0045] Als nichtionische Tenside kommen insbesondere Fettalkoholalkoxylate in Betracht. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die Mittel daher mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel



[0046] in der

R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest,

AO für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,

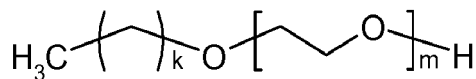
m für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

[0047] In der vorstehend genannten Formel steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von

C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen.

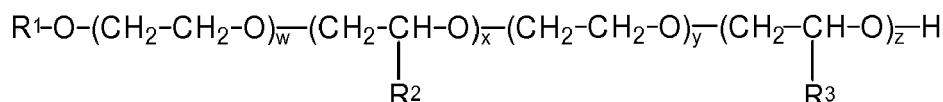
[0048] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung oder Mischungen aus Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten. Der Index m steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht m für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

[0049] Als nichtionisches Tensid eignet sich besonders bevorzugt mindestens ein C₈₋₂₀-Alkylether, bevorzugt mindestens ein C₈₋₂₀-Fettalkoholalkoxylat mit 1 bis 10 EO und 0 bis 10 PO, enthalten ist. Weiterhin handelt es sich bei ganz besonders bevorzugt einzusetzenden Fettalkoholalkoxylaten um Verbindungen der Formel



mit k = 7 bis 19, m = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind C₁₂₋₁₈ Fettalkohole mit 7 EO (k = 11-17, m = 7).

[0050] Bevorzugte weitere Niotenside sind beispielsweise solche, welche alternierende Ethylenoxid(EO)- und Propylenoxid(PO)einheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-PO-EO-PO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. PO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind nichtionische Tenside der allgemeinen Formel



bevorzugt, in der R¹ für einen geradkettigen oder verzweigten C₆₋₂₄-Alkylrest steht; R² bzw. R³ für -CH₃ stehen und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für 0 oder ganze Zahlen von 1 bis 10 stehen, wobei mindestens eines von w und y und mindestens eines von x und z nicht 0 ist. Insbesondere sind auch nichtionische Tenside bevorzugt, die einen C₈₋₂₀-Alkylrest mit 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten und 0 bis 10, vorzugsweise 1 bis 10, Propylenoxideinheiten aufweisen. Hierbei sind weiter bevorzugt solche Tenside, die einen C₁₂₋₁₈-Alkylrest mit 2-6 Propylenoxideinheiten gefolgt von 2-8 Ethylenoxideinheiten aufweisen, d.h. Tenside der oben genannten allgemeinen Formel, in denen R¹ ein C₁₂₋₁₈-Alkylrest, vorzugsweise ein linearer Alkylrest, w und z 0 sind, x=2-6 ist, y=2-8 ist und R² Methyl ist.

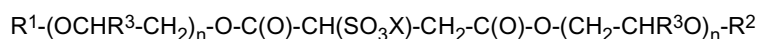
[0051] Als nichtionische Tenside sind beispielsweise auch Aminoxide geeignet. Prinzipiell sind diesbezüglich alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Aminoxide, also Verbindungen, die die Formel R¹R²R³NO aufweisen, worin jedes R¹, R² und R³ unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise Hydroxy-substituierte, C₁-C₃₀ Kohlenwasserstoffkette ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen R¹ C₁₂-C₁₈ Alkyl und R² und R³ jeweils unabhängig C₁-C₄ Alkyl sind, insbesondere C₁₂-C₁₈ Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristyl-/Cetyldimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

[0052] Geeignete Alkyl(poly)glykoside sind beispielsweise solche der Formel R¹O-[G]_p, in der R¹ ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 12 bis 16 Kohlenstoffatomen, G ein Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Glucose, und der Index p 1 bis 10 ist.

[0053] Erfindungsgemäße besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten ein Tensidsystem, das neben dem mindestens einen nichtionischen Tensid zusätzlich mindestens ein anionisches Tensid enthält.

[0054] Der Begriff "anionisches Tensid", wie hierin verwendet, schließt alle Tenside mit negativ geladenen funktionellen Gruppen, insbesondere Sulfat-, Sulfonat- und Carboxylatgruppen ein und umfasst beispielsweise Alkylsulfate, Olefin-sulfonate, Alkansulfonate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate.

[0055] Als anionische Tenside werden in verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung insbesondere Dialkylsulfosuccinate und deren Salze, vorzugsweise Alkalimetall- und Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Natrium- und Ammoniumsalze, sowie Polyalkylenoxideinheiten-haltige Derivate davon eingesetzt. Die Alkylreste können dabei jeweils unabhängig linear oder verzweigt sein und 6 bis 22, vorzugsweise 6-12 Kohlenstoffatome enthalten. Bevorzugte Alkylreste werden unabhängig ausgewählt aus 1-Hexyl, 3,5,5-Trimethyl-1-Hexyl, Isooctyl, wie beispielsweise 2-Ethyl-1-Hexyl, 6-Methyl-1-Heptyl, 2-Methyl-1-Heptyl, 2-Propyl-1-Pentyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, 1-Ethyl-2-Methyl-1-Pentyl und 1,4-Dimethyl-1-hexyl. Derartige Tenside schließen beispielsweise solche der Formel



ein, wobei R^1 und R^2 unabhängig für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 6 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen, die bevorzugt ausgewählt werden aus 1-Hexyl, 3,5,5-Trimethyl-1-Hexyl, Isooctyl, wie beispielsweise 2-Ethyl-1-Hexyl, 6-Methyl-1-Heptyl, 2-Methyl-1-Heptyl, 2-Propyl-1-Pentyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, 1-Ethyl-2-Methyl-1-Pentyl und 1,4-Dimethyl-1-hexyl;

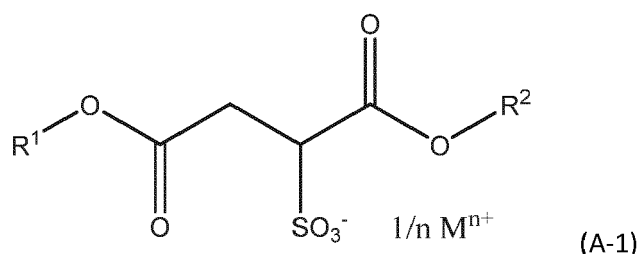
jedes R^3 unabhängig für H, CH_3 oder CH_2CH_3 , insbesondere H, steht;

jedes n unabhängig für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 30, vorzugsweise 0 steht;

X für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations steht, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist, sowie NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0056] Von den genannten Tensiden sind solche besonders bevorzugt, in denen R^1 und R^2 identisch sind und ausgewählt werden aus verzweigten Alkylresten, einschließlich aber nicht beschränkt auf 3,5,5-Trimethyl-1-Hexyl, Isooctyl, wie beispielsweise 2-Ethyl-1-Hexyl, 6-Methyl-1-Heptyl, 2-Methyl-1-Heptyl, 2-Propyl-1-Pentyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, 1-Ethyl-2-Methyl-1-Pentyl und 1,4-Dimethyl-1-hexyl, insbesondere Isooctyl wie beispielsweise 2-Ethyl-1-hexyl, 6-Methyl-1-Heptyl und 2-Methyl-1-Heptyl. In solchen Tensiden ist R^3 vorzugsweise H und n ist 0. Ganz besonders bevorzugt sind Natriumbis(isooctyl)sulfosuccinate, wie beispielsweise Natriumbis(2-ethyl-1-hexyl)sulfosuccinat, Natriumbis(6-methyl-1-heptyl)sulfosuccinat und Natriumbis(2-methyl-1-heptyl)sulfosuccinat. Alternativ sind auch die korrespondierenden Säuren verwendbar.

[0057] Dialkylsulfosuccinate der Formel (A-1) oder Kombinationen daraus sind ganz besonders bevorzugt,



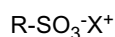
wobei die Reste R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander linear oder verzweigt sind und 6 bis 22 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome, enthalten und besonders bevorzugt ausgewählt werden aus 1-Hexyl, 3,5,5-Trimethyl-1-Hexyl, 2-Ethyl-1-Hexyl, 6-Methyl-1-Heptyl, 2-Methyl-1-Heptyl, 2-Propyl-1-Pentyl, 2,4,4-Trimethyl-1-pentyl, 1-Ethyl-2-Methyl-1-Pentyl und 1,4-Dimethyl-1-hexyl, und

$1/n M^{n+}$ ein Äquivalent eines n-wertigen Kations ist.

[0058] Zusätzlich oder alternativ kann das Tensidsystem weitere anionische Tenside enthalten. In verschiedenen Ausführungsformen werden diese ausgewählt aus Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkansulfonaten, Alkylestersulfonate, Alk(en)ylsulfaten, Alkylethersulfaten, N-Acyltauriden, Polyethersulfonaten und Mischungen aus zwei oder mehr dieser anionischen Tenside. Weitere geeignete anionische Tenside sind Seifen, d.h. Salze von Fettsäuren, insbesondere die Na- oder K-Salze von Fettsäuren. 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.

[0059] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise 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 sowie Tauride und Polyethersulfonate.

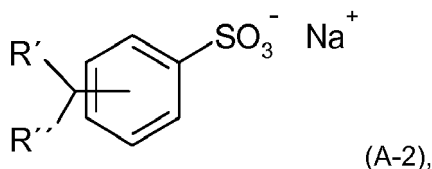
[0060] Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



[0061] In dieser Formel steht R für einen linearen oder verzweigten, unsubstituierten Alkylarylrest. X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen. "Alkylaryl", wie hierin verwendet, bezieht sich auf organische Reste, die aus

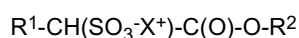
einem Alkylrest und einem aromatischen Rest bestehen. Typische Beispiele für derartige Reste schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf Alkylbenzolreste, wie Benzyl, Butylbenzolreste, Nonylbenzolreste, Decylbenzolreste, Undecylbenzolreste, Dodecylbenzolreste, Tridecylbenzolreste und ähnliche.

[0062] In verschiedenen Ausführungsformen sind derartige Tenside ausgewählt aus linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel



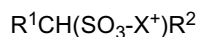
[0063] in der R' und R" zusammen 8 bis 19, vorzugsweise 8 bis 15 und insbesondere 8 bis 12 C-Atome enthalten, dargestellt. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter ist Natriumdodecylbenzylsulfonat. In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthält die Zusammensetzung mindestens ein solches Alkylbenzolsulfonat.

[0064] Weitere einsetzbare anionische Tenside sind die Alkylestersulfonate, insbesondere solche der Formel



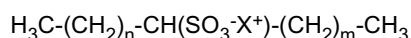
[0065] In dieser Formel steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosyl-, Heneicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit ungerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹-CH sind abgeleitet von C₁₂-C₁₈-Fettsäuren, beispielsweise von Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylsäure. R² steht für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest. Bevorzugte Reste R² sind C₁₋₆ Alkylreste, insbesondere Methyl (=Methylestersulfonate). X steht für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, ½Zn²⁺, ½Mg²⁺, ½Ca²⁺, ½Mn²⁺, und deren Mischungen.

[0066] Ebenfalls geeignet als anionische Tenside sind die sekundären Alkansulfonate. Diese weisen beispielsweise die Formel



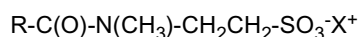
auf, wobei jeweils R¹ und R² unabhängig ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, ein lineares oder verzweigtes Alkyl bilden, vorzugsweise mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen und X⁺ ausgewählt ist aus der Gruppe Na⁺, K⁺, NH₄⁺, ½Zn²⁺, ½Mg²⁺, ½Ca²⁺, ½Mn²⁺ und deren Mischungen, bevorzugt Na⁺.

[0067] In verschiedenen bevorzugten Ausführungsform weist das mindestens eine sekundäre Alkansulfonat die nachstehende Formel



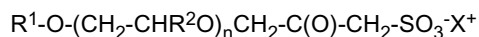
auf, wobei m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen 0 und 20 sind. Vorzugsweise ist m + n eine ganze Zahl zwischen 7 und 17, bevorzugt 10 bis 14 und X⁺ ist ausgewählt aus der Gruppe Na⁺, K⁺, NH₄⁺, ½Zn²⁺, ½Mg²⁺, ½Ca²⁺, ½Mn²⁺ und deren Mischungen, bevorzugt Na⁺. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine sekundäre Alkansulfonat sekundäres C₁₄₋₁₇ Natriumalkansulfonat. Ein derartiges sekundäres C₁₄₋₁₇ Natriumalkansulfonat wird beispielsweise von der Firma Clariant unter dem Handelsnamen "Hostapur SAS60" vertrieben.

[0068] Geeignete Tauride sind solche der allgemeinen Formel



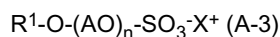
wobei R ein linearer oder verzweigter, vorzugsweise ungeradzahlgiger, Alkylrest mit 6 bis 30, vorzugsweise 7 bis 17 Kohlenstoffatomen ist.

[0069] Weitere geeignete Anionentenside sind die in EP2203419 A1 beschriebenen Polyethersulfonate der Formel



wobei R^1 für einen geradkettigen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, R^2 unabhängig voneinander für jede der k Alkoxyeinheiten für Wasserstoff oder einen geradkettigen, verzweigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 0 bis 35, und X^+ für H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$ und deren Mischungen, bevorzugt Na^+ steht.

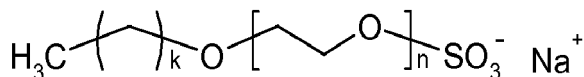
[0070] Besonders bevorzugt sind Alkylethersulfate mit der Formel (A-3)



geeignet. In der Formel (A-3) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten (C_{10} - C_{20})-Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen.

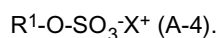
[0071] AO steht gemäß Formel (A-3) für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht gemäß Formel (A-3) für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X steht gemäß Formel (A-3) für ein einwertiges Kation oder den n -ten Teil eines n -wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0072] Besonders bevorzugte Waschmittel enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel



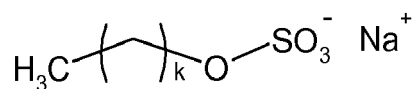
mit $k = 11$ bis 19, $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na - C_{12-14} Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$). Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0073] Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxo-Alkohole und diejenigen Halbestere 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. Generell einsetzbar sind demnach die Alkylsulfate der Formel



[0074] In dieser Formel (A-4) steht R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^2 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen. X steht für ein einwertiges Kation oder den n -ten Teil eines n -wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Ca^{2+}$, $\frac{1}{2}Mn^{2+}$, und deren Mischungen.

[0075] In verschiedenen Ausführungsformen sind diese Tenside ausgewählt aus Fettalkoholsulfaten der Formel



mit $k = 11$ bis 19. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C_{12-14} Fettalkoholsulfate ($k = 11-13$).

[0076] Die vorstehend genannten anionischen Tenside einschließlich der Fettsäureseifen können auch als Säuren vorliegen, liegen aber vorzugsweise in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vor. Besonders bevorzugt sind die Natriumsalze und/oder Ammoniumsalze. Zur Neutralisation einsetzbare Amine sind vorzugsweise Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethylamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist.

[0077] Ganz besonders bevorzugte Tensidzusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass das mindestens eine von dem Verdickungsmittel unterschiedliche Tensid mindestens ein anionisches Tensid umfasst, wobei das anionische Tensid ausgewählt wird aus C_9 - C_{15} -Alkylbenzolsulfonat, C_{10} - C_{20} -Alkylethersulfat, (C_6 - C_{22})-Dialkylsulfosuccinaten oder Mischungen daraus. Dabei werden diese anionischen Tenside wiederum ganz besonders bevorzugt aus Tensiden der vorbeschriebenen Formeln, insbesondere die Formeln (A-1), (A-2), (A-3) und (A-4), ausgewählt. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Kombinationen, die mindestens ein (C_6 - C_{22})-Dialkylsulfosuccinat und vorzugsweise auch mindestens ein C_{8-12} -Alkylbenzolsulfonat umfassen.

[0078] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfasst die Tensidzusammensetzung mindestens einen Alkylether als nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein C_{8-20} Fettalkoholalkoxylat mit 1 bis 10 EO und 0 bis 10 PO. Besonders bevorzugt ist, wenn die Tensidzusammensetzung zusätzlich mindestens ein anionisches Tensid wie oben definiert, besonders bevorzugt mindestens ein Dialkylsulfosuccinat (wie oben beschrieben) sowie optional auch mindestens ein C_{8-12} -Alkylbenzolsulfonat enthält.

[0079] Sofern anionische und nichtionische Tenside eingesetzt werden, kann das Gewichtsverhältnis von gesamtem anionischem zu nichtionischem Tensid, unter Nichtberücksichtigung des Verdickungsmittels, 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 25:1 bis 1:25, in bestimmten besonders bevorzugten Ausführungsformen 1:5 bis 5:1 betragen. In Ausführungsformen, in denen das Verdickungsmittel zusammen mit einem Dialkylsulfosuccinat und einem Alkylether eingesetzt wird, beträgt das Gewichtsverhältnis von Verdickungsmittel, Dialkylsulfosuccinat und Alkylether 3-7 : 1-2 : 1-2, vorzugsweise 4-6 : 1,2-1,8 : 1,2-1,8.

[0080] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung kann das Verdickungsmittel in Form eines Premixes eingesetzt werden, wobei dieser Premix dann mit den übrigen Bestandteilen der Tensidzusammensetzung gemischt wird, um die fertige flüssige Tensidzusammensetzung gemäß der Erfindung zu erhalten. Derartige Premixe sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0081] In verschiedenen Ausführungsformen enthält der Premix zusätzlich zu dem Verdickungsmittel mindestens ein nichtionisches und vorzugsweise auch mindestens ein anionisches Tensid. Das nichtionische Tensid ist dabei vorzugsweise ein Alkylether, wie vorstehend beschrieben, und das anionische Tensid ein Dialkylsulfosuccinat, ebenfalls wie vorstehend beschrieben.

[0082] Ganz besonders bevorzugt sind Premixe, enthaltend jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b)

a) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines nicht-polymeren, tensidischen, vorzugsweise organischen Verdickungsmittels, wie hierin definiert;

b) 10 bis 60 Gew.-% eines Tensidsystems, enthaltend

b1) mindestens ein C_{8-20} Fettalkoholalkoxylat mit 1 bis 10 EO und 0 bis 10 PO als nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein C_{12-18} -Fettalkoholalkoxylat mit 2-6 Propylenoxideinheiten gefolgt von 2-8 Ethylenoxideinheiten; und

b2) mindestens ein Dialkylsulfosuccinat (wie oben beschrieben) als anionisches Tensid, wobei das Gewichtsverhältnis von b1) und b2) in einem Gewichtsverhältnissbereich von 2 zu 1 bis 1 zu 2 liegt und b1)+b2) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 90 Gew.-% des Gesamtgewichts des Tensidsystems b) ausmachen; und

c) optional Wasser als flüssige Phase.

[0083] Es wurde gefunden, dass derartige Premixe, die durch Vorlegen des Tensidsystems b) und Zugabe des Verdickungsmittels a) erhältlich sind, die Stabilität der damit hergestellten flüssigen Mittel besonders vorteilhaft beeinflussen. Der Premix kann beliebig mit Wasser verdünnt werden, wobei die Gesamtwassermenge von der gewünschten Wassermenge in der Endformulierung abhängt. Üblich sind Wassermengen von 5 bis 50 Gew.-% im Premix, bezogen auf das Gesamtgewicht des Premixes.

[0084] Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung der Tensidzusammensetzungen gemäß der Erfindung. Solche Verfahren umfassen die folgende Schritte:

a) Herstellen eines Premixes durch Mischen des mindestens einen nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittels

mit einem Tensidsystem, wobei das Tensidsystem mindestens ein anionisches Tensid, vorzugsweise ein Dialkylsulfosuccinat, und mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise einen Alkylether, und optional Wasser umfasst; und

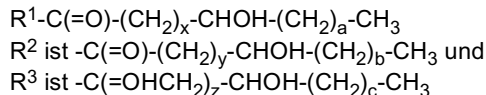
b) Mischen des in Schritt a) erhaltenen Premixes mit mindestens einem weiteren Bestandteil, vorzugsweise weiteren Tensiden, um die flüssige Tensidzusammensetzung zu erhalten.

[0085] Bei den weiteren Bestandteilen kann es sich um übliche Bestandteile von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln handeln, insbesondere eine übliche tensid-haltige Wasch- oder Reinigungsmittelmatrix. Bevorzugt handelt es sich bei einer solchen Matrix um eine flüssige Waschmittelzusammensetzung, die zusätzliches anionisches Tensid, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, wie oben definiert, enthält. Weiterhin kann die Zusammensetzung auch Enzyme, beispielsweise Cellulasen enthalten, wie unten im Detail definiert. Die Matrix bzw. die weiteren Bestandteile umfassen in verschiedenen Ausführungsformen Wasser.

[0086] Die Tensidzusammensetzungen der Erfindungen können frei von weiteren Verdickungsmitteln neben dem hierin beschriebenen tensidischen Verdickungsmittel sein. Insbesondere sind sie in verschiedenen Ausführungsformen frei von polymeren Verdickungsmitteln, wie zum Beispiel Cellulose-basierten Verdickern, Guar, Xanthan, hydrophoben Verdickern, wie beispielsweise Hydroxystearinsäure, hydrierten Rizinusölen und ähnlichen. "Frei von", wie in diesem Zusammenhang verwendet, bedeutet, dass die Zusammensetzungen die entsprechenden Inhaltsstoffe nicht in bewusst zugesetzter Form und Menge enthalten, vorzugsweise ist der Gehalt bezogen auf die Gesamtzusammensetzung unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 0,1 Gew.-% noch bevorzugter unter 0,05 Gew.-%.

[0087] In alternativen Ausführungsformen ist es allerdings auch möglich neben den erfindungsgemäßen Verdickungsmitteln andere Verdickungsmittel einzusetzen, wie beispielsweise Agar-Agar, Carrageenan, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Xanthan, andere nicht polymere, kristalline Hydroxylgruppen-haltige Verdicker, wie beispielsweise hydriertes Rizinusöl (hydrogenated castor oil; HCO), sowie Benzylidenalditole, Acrylate und bestimmte peptidische oder von Peptiden abgeleitete Verdicker, insbesondere Dipeptide oder von solchen abgeleitete Verbindungen.

[0088] Geeignete nicht polymere, kristalline Hydroxylgruppen-haltige Verdicker werden beispielsweise in der internationalen Veröffentlichung WO 2017/112384 A1 beschrieben und umfassen insbesondere kristalline, hydroxyl-haltige Fettsäuren, Fettsäureester und Fettsäurewaxse. Typischerweise handelt es sich um Verbindungen der Formel $R^1O-CH_2-CHOR^2-CH_2-OR^3$, wobei $R^1-C(=O)-R^4$ ist, R^2 R^1 oder H ist, R^3 R^1 oder H ist und jedes R^4 unabhängig C10-22 Alkyl oder Alkenyl mit mindestens einer Hydroxylgruppe ist. In verschiedenen Ausführungsformen ist



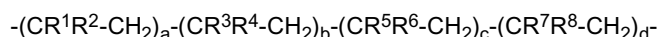
wobei $(x+a)$, $(y+b)$ und $(z+c)$ jeweils unabhängig 11 bis 17 sind. Vorzugsweise sind $x=y=z=10$ und/oder $a=b=c=5$.

[0089] Spezielle Beispiele für bevorzugte Verbindungen dieser Art schließen Rizinusöl und dessen Derivate ein, wie insbesondere hydriertes Rizinusöl (HCO), hydriertes Rizinuswachs und Ethan-1,2-diyl-bis(12-hydroxyoctadecanoat). Kommerziell erhältliche Verbindungen schließen THIXCIN® R von Rheox Inc. (nun Elementis) ein. Weitere Beispiele für geeignete HCOs finden sich in US Patent 5,340,390.

[0090] HCO, wie hierin verwendet, erfasst jedes hydrierte Rizinusöl oder Derivat davon. Rizinusöle schließen Glyceride, insbesondere Triglyceride, die C10-22 Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylgruppen tragen, ein. Die Hydrierung konvertiert Doppelbindungen in dem Ausgangsöl, so dass sich gesättigte Hydroxyalkylgruppen, wie beispielsweise Hydroxystearylgruppen, ergeben. HCO kann daher beispielsweise aus Trihydroxystearin, Dihydroxystearin und Mischungen davon ausgewählt werden. Die eingesetzten Mengen liegen abhängig von der Art der Formulierung im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, wobei in Pre-Mix-Formulierungen typischerweise 2-10 Gew.-% und in den Endprodukten weniger als 1 Gew.-%, d.h. typischerweise 0,05 bis 0,8 Gew.-% eingesetzt werden.

Bevorzugte Verdicker dieser Art werden beispielsweise auch in der U.S. 6,080,708 und der WO 02/40627 beschrieben.

[0091] Geeignete Acrylatverdicker sind beispielsweise die sogenannten HASE (hydrophobically modified alkali swellable emulsion) Verdicker, wie sie in der WO 2017/112384 beschrieben werden, d.h. insbesondere solche mit Wiederholungseinheiten der Formel:



wobei a, b, c und d ganze Zahlen von 0 bis 4000 sind und die Summe von a, b, c und d eine ganze Zahl von 60 bis 7000 ist;

R^1 , R^3 , R^5 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt werden aus H, CH_3 ;

R^8 ein Esterrest der Formel $-C(=O)O(CH_2)_f-CH_3$ ist, wobei f eine ganze Zahl von 3 bis 7, vorzugsweise 3, ist, wobei das Acrylat vorzugsweise mindestens 30 mol-%, bevorzugter mindestens 40 mol-%, noch bevorzugter mindestens 50 mol-% R^8 enthält;

R², R⁴ und R⁶ unabhängig ausgewählt werden aus -C(=O)OR, Phenyl substituiert in der m-Position mit -(CRR)-NH-C(=O)O-R, 2-oxo-pyrrolidin-1-yl, -(CH₂)_p-CH₃ und -C(=O)NHR, wobei p eine ganze Zahl von 0 bis 45 ist und R ausgewählt wird aus H, -ORⁿ, -(CH₂-CH₂-O)_q-Rⁿ, -(CRⁿRⁿ)_r-Rⁿ und -(CRⁿRⁿ)_s-NRⁿ₂ wobei jedes q und r und s unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 45 ist und jedes Rⁿ unabhängig ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -NH₂, -COOH, -CN, -SO₃H, -(CH₂)_t-CH₃, Phenyl und 1-, 2- oder 3-Pyridinyl, wobei t eine ganze Zahl von 0 bis 40 ist; und das Molekulargewicht 50000 bis 2000000 Da, 100000 bis 1000000 oder 500000 bis 900000 beträgt.

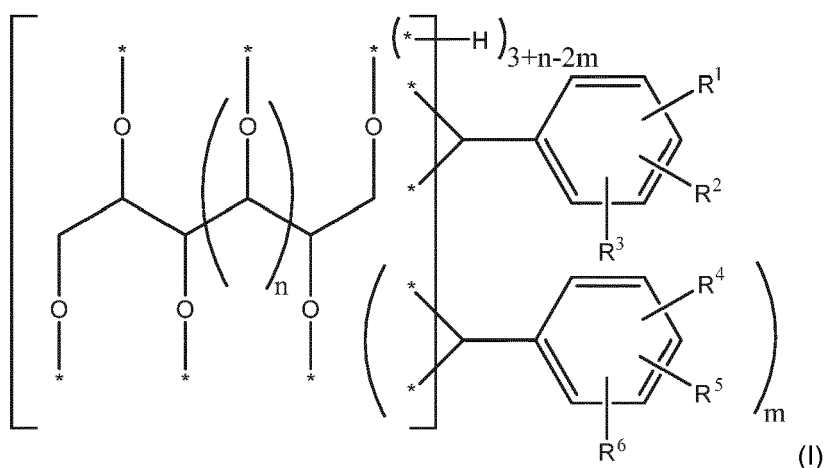
[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform sind R², R⁴ und R⁶ unabhängig -C(=O)OR, wobei R unabhängig ausgewählt wird aus -H, -OR", -(CH₂-CH₂-O)_q-R" und -(CR^sR")_r-R", wobei jedes q und r und s unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 45 sind, vorzugsweise 1 bis 40, weiter bevorzugt 20 bis 35, und jedes R" unabhängig ausgewählt wird aus H, -OH, -NH₂, -COOH und -(CH₂)_t-CH₃ mit t = 0 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20.

[0093] R², R⁴ und R⁶ können gleich oder verschieden sein. Das Acrylat kann weniger als 30 mol-%, vorzugsweise weniger als 25 mol-% von Carbonsäuregruppen als R², R⁴ und/oder R⁶ enthalten. Das Acrylat kann weniger als 50 mol-%, vorzugsweise weniger als 40 mol-%, noch bevorzugter weniger als 30 mol-% von Ethylestergruppen als R², R⁴ und/oder R⁶ enthalten.

[0094] Solche Acrylatverdicker können in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 1,2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 0,8 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% der entsprechenden Zusammensetzung eingesetzt werden, insbesondere in Kombination mit den oben beschriebenen nicht polymeren, kristallinen, hydroxyl-haltigen Verdickern, wie in der WO 2017/112384 beschrieben.

[0095] Geeignete Acrylate schließen Novethix™ HC200 (Lubrizol) und Rheovis™ AT-120 (BASF) ein.

[0096] Geeignete Benzylidenalditol-Verbindungen sind solche der Formel (I)



worin

*_ für eine kovalente Einfachbindung zwischen einem Sauerstoffatom des Alditol-Grundgerüsts und dem vorgesehenen Rest steht,

n für 0 oder 1, bevorzugt für 1, steht,

m für 0 oder 1, bevorzugt für 1, steht,

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Gruppe -C(=O)-NH-NH₂, eine Gruppe -NH-C(=O)-(C₂-C₄-Alkyl), eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkylgruppe, zwei der Reste gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Hydroxygruppe, eine Gruppe -C(=O)-NH-NH₂, eine Gruppe -NH-C(=O)-(C₂-C₄-Alkyl), eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkylgruppe, zwei der Reste gemeinsam mit dem Restmolekül einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

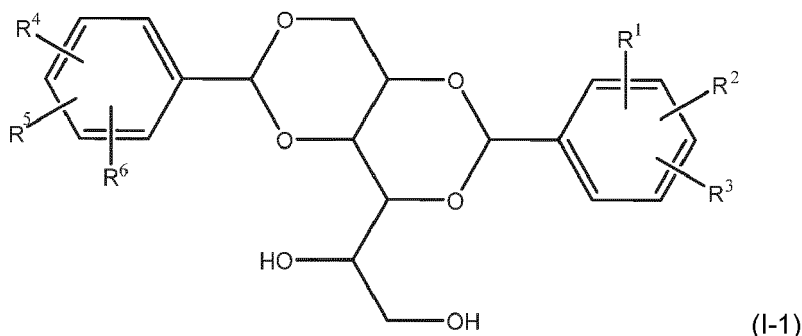
[0097] Aufgrund der Stereochemie der Alditole sei erwähnt, dass sich erfindungsgemäße besagte Benzylidenalditole sowohl in der L-Konfiguration oder in der D-Konfiguration oder als Gemisch aus beiden Konfigurationen eignen. Aufgrund

der natürlichen Verfügbarkeit werden erfindungsgemäß bevorzugt die Benzylidenalditol-Verbindungen in der D-Konfiguration eingesetzt. Es hat sich als bevorzugt herausgestellt, wenn sich das Alditol-Grundgerüst der in der Zusammensetzung enthaltenen Benzylidenalditol-Verbindung gemäß Formel (I) von D-Glucitol, D-Mannitol, D-Arabinol, D-Ribitol, D-Xylitol, L-Glucitol, L-Mannitol, L-Arabinol, L-Ribitol oder L-Xylitol ableitet. Besonders bevorzugt sind solche Zusammensetzungen, die sich dadurch kennzeichnen, dass R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 gemäß Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (I) unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, Chlor, Fluor oder Methoxy, bevorzugt ein Wasserstoffatom, bedeuten.

[0098] n gemäß Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (I) steht bevorzugt für 1.

[0099] m gemäß Benzylidenalditol-Verbindung Formel (I) steht bevorzugt für 1.

[0100] Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (I) mindestens eine Verbindung der Formel (I-1)



worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 wie in Anspruch 1 definiert sind. Am bevorzugtesten stehen gemäß Formel (I-1) R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, Methyl, Ethyl, Chlor, Fluor oder Methoxy, bevorzugt für ein Wasserstoffatom.

[0101] Am bevorzugtesten wird die Benzylidenalditol-Verbindung der Formel (I) ausgewählt aus 1,3:2,4-Di-O-benzyliden-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(p-methylbenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(p-chlorobenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(2,4-dimethylbenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(p-ethylbenzyliden)-D-sorbitol; 1,3:2,4-Di-O-(3,4-dimethylbenzyliden)-D-sorbitol oder Mischungen daraus.

[0102] Die Menge an enthaltenen Benzylidenalditol-Verbindungen der Formel (I) liegt abhängig von der Art der Formulierung im Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, wobei in Pre-Mix-Formulierungen typischerweise 2-10 Gew.-% und in den Endprodukten weniger als 1 Gew.-%, d.h. typischerweise 0,05 bis 0,8 Gew.-% eingesetzt werden, wobei die Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Formulierung bezogen sind.

[0103] Geeignete peptidische Verbindungen werden beispielsweise in der internationalen Veröffentlichung WO 2011/112912 A1 beschrieben. Insbesondere sind dabei die Verbindungen der Formeln (I) und (I-1), die auf den Seiten 5-20 und dabei ganz besonders die in den Tabellen 1-4 der WO 2011/112912 A1 genannten konkreten Verbindungen geeignet. Die Offenbarung der WO 2011/112912 A1 ist hierin in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme eingeschlossen.

[0104] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich HCO, insbesondere wie oben definiert.

[0105] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen Acrylatverdicker, insbesondere wie oben definiert.

[0106] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens ein Benzylidenalditol, insbesondere wie oben definiert.

[0107] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen Gummiverdicker, insbesondere ausgewählt aus den oben genannten.

[0108] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen peptidischen Verdicker, insbesondere wie oben definiert.

[0109] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen Acrylatverdicker und mindestens ein HCO, insbesondere wie oben definiert.

[0110] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens ein HCO und mindestens

ein Benzylidenalditol.

[0111] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen Acrylatverdicker und mindestens ein Benzylidenalditol.

[0112] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen peptidischen Verdicker und mindestens ein Benzylidenalditol.

[0113] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen Acrylatverdicker und mindestens einen peptidischen Verdicker und/oder einen Gummiverdicker.

[0114] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens einen peptidischen Verdicker und mindestens einen Gummiverdicker.

[0115] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die flüssigen Tensidzusammensetzungen der Erfindung neben dem nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel zusätzlich mindestens ein Benzylidenalditol und mindestens einen Gummiverdicker.

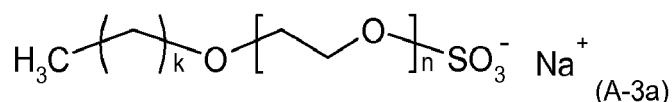
[0116] Die flüssige Tensidzusammensetzung, insbesondere das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, kann durch Vermischen einer bezogen auf das Gesamtgewicht der flüssigen Tensidzusammensetzung Gesamtmenge von 0,05 Gew.-% bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% des Premixes wie oben beschrieben, mit einer Zusammensetzung enthaltend Wasser und mindestens ein weiteres Tensid erhalten werden, mit der Maßgabe, dass die flüssige Tensidzusammensetzung die oben angegebenen Merkmale erfüllt. Die weiteren Tenside können aus den hierin beschriebenen Tensiden ausgewählt werden.

[0117] In bevorzugten Ausführungsformen werden neben den im Premix eingesetzten Tensiden weitere Tenside aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholethersulfate und Fettalkoholalkoxylate eingesetzt.

[0118] Es kann für die Kaltwaschleistung vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen als anionisches Tensid zusätzlich Seife(n) enthalten. Seifen sind die wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, der Harzsäuren des Kolophoniums (gelbe Harzseifen) und der Naphthensäuren, die als feste oder halbfeste Gemische in der Hauptsache für Wasch- und Reinigungszwecke verwendet werden. Natrium- oder Kaliumsalze der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, sind gemäß Erfindung bevorzugte Seifen. Derartige Zusammensetzungen sind dabei dadurch gekennzeichnet, dass sie - bezogen auf ihr Gewicht - 0,1 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 4,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 4,1 Gew.-% Seife(n) enthalten.

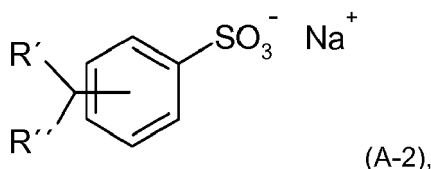
[0119] Erfindungsgemäß ist es ganz besonders bevorzugt, eine Kombination aus

- mindestens einem Fettalkoholethersulfat der Formel A-3a



mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 (besonders bevorzugte Vertreter sind Na-C_{12-14} Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$ in Formel A-3)), und

- mindestens einem linearen oder verzweigten Alkylbenzolsulfonaten der Formel A-2



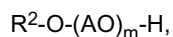
in der R' und R'' zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 11 bis 15 und insbesondere 11 bis 13 C-Atome enthalten (insbesondere der obigen Formel (A-2a)),

[0120] in den erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzungen zu verwenden.

[0121] Mit besonderem Vorzug enthalten solche Tensidzusammensetzungen auch mindestens ein nichtionisches Tensid aus der Gruppe der $(\text{C}_8\text{-C}_{22})$ -Fettalkoholethoxylate, da diese Tenside auch bei niedrigen Waschttemperaturen

leistungsstarke Zusammensetzungen ergeben und im Falle flüssiger Zubereitungen exzellente Kältestabilität aufweisen.

[0122] Demnach enthalten besonders bevorzugte flüssige Tensidzusammensetzungen zusätzlich mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel



in der

R^2 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest,

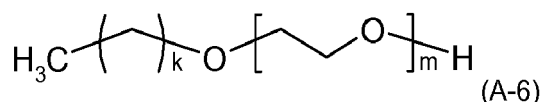
AO für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,

m für ganze Zahlen von 1 bis 50 stehen.

[0123] In der vorstehend genannten Formel steht R^2 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Arylrest oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylarylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^2 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^2 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{20} -Oxoalkoholen.

[0124] AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index m steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht m für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

[0125] Zusammenfassend sind besonders bevorzugte Tenside ausgewählt aus Fettalkoholethoxylaten der Formel A-6



mit $k = 11$ bis 19 , $m = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind C_{12-18} Fettalkohole mit 7 EO ($k = 11-17$, $m = 7$ in Formel A-6).

[0126] Die vorstehend genannten Tenside aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholethersulfate und Fettalkoholalkoxylate werden vorzugsweise zusätzlich zu den im Premix eingesetzten Tensiden aus der Gruppe der Dialkylsulfosuccinate und Alkylether mit EO und PO Einheiten eingesetzt. Dies gilt ebenso für die im Folgenden beschriebenen bevorzugten Tensidkombinationen die zusätzlich zu dem Verdickungsmittel und ggf. auch dem Dialkylsulfosuccinat und Alkylether eingesetzt werden.

[0127] Insbesondere bevorzugte Zusammensetzungen enthalten nichtionische Tenside in bestimmten Mengen. Äußerst bevorzugte erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an nichtionischen Tensiden bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzungen 1,0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 5,0 bis 18,0 Gew.-%, beträgt.

[0128] Weiter bevorzugte Zusammensetzungen enthalten bezogen auf die Gesamtmenge der Zusammensetzungen 1,0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 5,0 bis 18,0 Gew.-% Fettalkoholethoxylat(e) (insbesondere der Formel (A-6)).

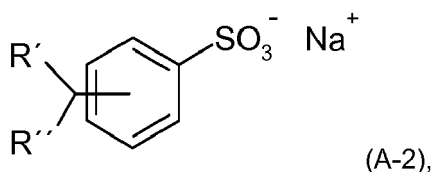
[0129] Bevorzugte erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzungen enthalten auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen

- anionisches Tensid in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 35,0 Gew.-%, bevorzugt von 5,0 bis 30,0 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10,0 bis 25,0 Gew.-%, und
- nichtionisches Tensid in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 5,0 bis 18,0 Gew.-%.

[0130] Hierbei ist es wiederum bevorzugt, die bevorzugten Tenside (am bevorzugtesten in den als bevorzugt gekennzeichneten Mengen) einzusetzen. Die Menge der speziellen anionischen und nichtionischen Tenside ist in diesem Falle so zu wählen, dass die zuvor definierte Gesamtmenge an anionischem Tensid und die zuvor definierte Gesamtmenge an nichtionischem Tensid eingehalten wird.

[0131] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind solche Zusammensetzungen bevorzugt, die

- i) mindestens ein anionisches Tensid der Formel $R^1-O-(AO)_n-SO_3^-X^+$, und
 ii) mindestens ein anionisches Tensid der Formel A-2



und

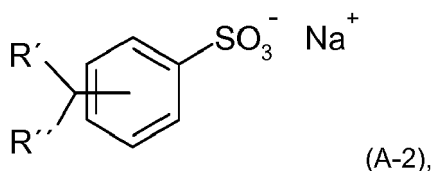
- iii) mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel $R^2-O-(AO)_m-H$, enthalten, in denen

R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest,
 R' und R'' zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 11 bis 15 und insbesondere 11 bis 13 C-Atome enthalten,
 AO unabhängig voneinander für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,
 n, m unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 50,
 X für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations stehen.

[0132] Die Tenside i) und ii) wurden weiter oben als bevorzugte Tenside a) mit den Formeln (A-3) und (A-2a) beschrieben, das Tensid iii) als bevorzugtes Tensid mit der Formel (A-6). Manche Zusammensetzungen dieser Ausführungsform sind dabei wiederum dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich mindestens eine Seife enthalten.

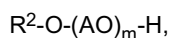
[0133] Gemäß einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform sind solche Zusammensetzungen bevorzugt, die bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung

- i) in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 12,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 5,0 bis 10,0 Gew.-% mindestens ein anionisches Tensid der Formel $R^1-O-(AO)_n-SO_3^-X^+$, und
 ii) in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20,5 Gew.-%, weiter bevorzugt 5,0 bis 20,0 Gew.-% mindestens ein anionisches Tensid der Formel A-2



und

- iii) in einer Gesamtmenge von 1,0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 20,0 Gew.-%, weiter bevorzugt 5,0 bis 18,0 Gew.-% mindestens ein nichtionisches Tensid der Formel



enthalten, in denen

R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest,
 R' und R'' zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 11 bis 15 und insbesondere 11 bis 13 C-Atome enthalten,
 AO unabhängig voneinander für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung,
 n, m unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 50,
 X für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations stehen.

[0134] Manche Tensidzusammensetzungen dieser Ausführungsform sind dabei wiederum dadurch gekennzeichnet, dass sie - bezogen auf ihr Gewicht - 0,1 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 4,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 4,1 Gew.-% Seife(n) enthalten.

[0135] Die erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzung kann als Lösemittel Wasser enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzungen enthalten Wasser in einer Menge zwischen 1 bis 55 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

[0136] Dabei ist es bevorzugt, dass flüssige Tensidzusammensetzung mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15

Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mehr als 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, Wasser enthält. Dabei ist es wiederum besonders bevorzugt, wenn das Waschmittel weniger als 55 Gew.-%, bevorzugt weniger als 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt weniger als 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, Wasser enthält.

[0137] Wie bereits oben beschrieben, enthalten die vorstehend genannten bevorzugten Tensidkombinationen zusätzlich das Verdickungsmittel in der hierin definierten Menge, sowie vorzugsweise auch zusätzlich die im Premix eingesetzten Tenside aus der Gruppe der Dialkylsulfosuccinate und Alkylether mit EO und PO Einheiten. Dialkylsulfosuccinate und Alkylether mit EO/PO Einheiten sind jeweils beispielsweise in einer Menge zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten.

[0138] Ganz besonders bevorzugte flüssige Tensidzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten zusätzlich in der flüssigen Tensidzusammensetzung suspendierte Feststoffpartikel (im Folgenden auch als Partikel bezeichnet). Als solche suspendierten Feststoffpartikel sind Feststoffe zu verstehen, die sich bei 20°C nicht in der flüssigen Phase der erfindungsgemäßen Tensidzusammensetzung lösen und als separate Phase vorliegen.

[0139] Die Partikel werden bevorzugt ausgewählt aus Polymeren, Perlglanzpigmenten, Mikrokapseln, Speckles oder Mischungen daraus.

[0140] Mikrokapseln im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen jede dem Fachmann bekannte Art von Kapsel, insbesondere jedoch Kern-Schale-Kapseln und Matrixkapseln. Matrixkapseln sind poröse Formkörper, die eine Struktur ähnlich zu einem Schwamm aufweisen. Kern-Schale-Kapseln sind Formkörper, die einen Kern und eine Schale aufweisen. Als Mikrokapseln sind solche Kapseln geeignet, die einen mittleren Durchmesser $X_{50,3}$ (Volumenmittel) von 0.1 bis 200 μm , bevorzugt von 1 bis 100 μm , weiter bevorzugt 5 bis 80 μm , besonders bevorzugt von 10 bis 50 μm und insbesondere von 15 bis 40 μm aufweisen. Der mittlere Teilchengrößendurchmesser $X_{50,3}$ wird durch Siebung oder mittels eines Partikelgrößenanalysators Camsizer der Fa. Retsch bestimmt. Die Mikrokapseln der Erfindung enthalten bevorzugt mindestens einen Wirkstoff, bevorzugt mindestens einen Riechstoff. Diese bevorzugten Mikrokapseln sind Parfummikrokapseln.

[0141] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Mikrokapseln eine semipermeable Kapselwand (Schale) auf.

[0142] Eine semipermeable Kapselwand im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Kapselwand, die halbdurchlässig ist, also kontinuierlich über die Zeit kleine Mengen des Kapselkerns freisetzt, ohne dass die Kapsel z.B. durch Reibung beschädigt bzw. geöffnet wurde. Solche Kapseln, setzen über einen längeren Zeitraum kontinuierlich kleine Mengen des in der Kapsel befindlichen Wirkstoffs, z.B. Parfüm, frei.

[0143] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Mikrokapseln eine impermeable Schale auf. Eine impermeable Schale im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Kapselwand, die im Wesentlichen undurchlässig ist, also den Kapselkern erst durch Beschädigung bzw. Öffnung der Kapsel freigibt. Solche Kapseln enthalten im Kapselkern signifikante Mengen des mindestens einen Riechstoffs, so dass bei Beschädigung bzw. bei Öffnung der Kapsel ein sehr intensiver Duft bereitgestellt wird. Die so erzielten Duftintensitäten sind in der Regel so hoch, dass geringere Mengen der Mikrokapseln eingesetzt werden können um die gleiche Duftintensität zu erzielen wie bei herkömmlichen Mikrokapseln.

[0144] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße Tensidzusammensetzung sowohl Mikrokapseln mit semipermeabler Schale, also auch Mikrokapseln mit impermeabler Schale. Durch den Einsatz von beiden Kapsel-Typen kann über den gesamten Wäschezyklus eine deutlich verbesserte Duftintensität bereitgestellt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch zwei oder mehr verschiedene Mikrokapseltypen mit semipermeabler oder impermeabler Schale enthalten.

[0145] Als Materialien für die Schale der Mikrokapseln kommen üblicherweise hochmolekulare Verbindungen in Frage wie zum Beispiel Eiweißverbindungen, wie zum Beispiel Gelatine, Albumin, Casein und andere, Cellulose-Derivate, wie zum Beispiel Methylcellulose, Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosenitrat, Carboxymethylcellulose und andere sowie vor allem auch synthetische Polymere wie zum Beispiel Polyamide, Polyethylenglycole, Polyurethane, Epoxyharze und andere. Bevorzugt dient als Wandmaterial, also als Schale, Melamin-Formaldehyd-Polymer, Melamin-Harnstoff-Polymer, Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Polymer, Polyacrylat-Polymer oder Polyacrylat-Copolymer. Erfindungsgemäße Kapseln werden beispielsweise, aber nicht ausschließlich, in US 2003/0125222 A1, DE 10 2008 051 799 A1 oder WO 01/49817 beschrieben.

[0146] Bevorzugte Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln werden hergestellt, in dem man Melamin-Formaldehyd-Vorkondensate und/oder deren C_1 - C_4 -Alkylether in Wasser, in dem die mindestens eine Geruchsmodulatorverbindung und ggf. weitere Inhaltsstoffe, wie z.B. mindestens ein Riechstoff, in Gegenwart eines Schutzkolloids kondensiert. Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose und Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere des N-Vinylpyrrolidons, Polyvinylalkohole, partiell hydrolysierte Polyvinylacetate, Gelatine, Gummi arabicum, Xanthangummi, Alginate, Pectine, abgebaute Stärken, Kasein, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure, sulfonsäuregruppenhaltige wasserlösliche Polymere mit einem Gehalt an Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat oder Sulfoethylmethacrylat, sowie Polymerisate von N-(Sul-

foethyl)-maleinimid, 2-Acrylamido-2-alkylsulfonsäuren, Styrolsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Kondensate aus Phenolsulfonsäuren und Formaldehyd.

[0147] Es ist bevorzugt, die erfindungsgemäß verwendeten Mikrokapseln an deren Oberfläche ganz oder teilweise mit mindestens einem kationischen Polymer zu beschichten. Entsprechend eignet sich als kationisches Polymer zur Beschichtung der Mikrokapseln mindestens ein kationisches Polymer aus Polyquaternium-1, Polyquaternium-2, Polyquaternium-4, Polyquaternium-5, Polyquaternium-6, Polyquaternium-7, Polyquaternium-8, Polyquaternium-9, Polyquaternium-10, Polyquaternium-11, Polyquaternium-12, Polyquaternium-13, Polyquaternium-14, Polyquaternium-15, Polyquaternium-16, Polyquaternium-17, Polyquaternium-18, Polyquaternium-19, Polyquaternium-20, Polyquaternium-22, Polyquaternium-24, Polyquaternium-27, Polyquaternium-28, Polyquaternium-29, Polyquaternium-30, Polyquaternium-31, Polyquaternium-32, Polyquaternium-33, Polyquaternium-34, Polyquaternium-35, Polyquaternium-36, Polyquaternium-37, Polyquaternium-39, Polyquaternium-43, Polyquaternium-44, Polyquaternium-45, Polyquaternium-46, Polyquaternium-47, Polyquaternium-48, Polyquaternium-49, Polyquaternium-50, Polyquaternium-51, Polyquaternium-56, Polyquaternium-57, Polyquaternium-61, Polyquaternium-69, Polyquaternium-86. Ganz besonders bevorzugt ist Polyquaternium-7. Die im Rahmen dieser Anmeldung genutzte Polyquaternium-Nomenklatur der kationischen Polymere ist der Deklaration kationischer Polymere gemäß International Nomenclature of Cosmetic Ingredients (INCI-Deklaration) kosmetischer Rohstoffe entnommen.

[0148] Bevorzugt einsetzbare Mikrokapseln weisen mittlere Durchmesser $X_{50,3}$ im Bereich von 1 bis 100 μm auf, vorzugsweise von 5 bis 95 μm , insbesondere von 10 bis 90 μm , zum Beispiel von 10 bis 80 μm .

[0149] Die den Kern beziehungsweise (gefüllten) Hohlraum umschließende Schale der Mikrokapseln hat bevorzugt eine durchschnittliche Dicke im Bereich von rund 5 bis 500 nm, vorzugsweise von rund 50 nm bis 200 nm, insbesondere von rund 70 nm bis etwa 180 nm.

[0150] Perlglanzpigmente sind Pigmente, die einen perlmuttartigen Glanz besitzen. Perlglanzpigmente bestehen aus dünnen Blättchen, die einen hohen Brechungsindex aufweisen und teilweise das Licht reflektieren sowie teilweise für das Licht transparent sind. Der perlmuttartige Glanz wird durch Interferenz des auf das Pigment treffenden Lichts erzeugt (Interferenzpigment). Perlglanzpigmente sind meist dünne Blättchen des oben genannten Materials, oder enthalten das o.g. Material als dünne mehrschichtige Filme oder als parallel angeordnete Bestandteile in einem geeigneten Trägermaterial.

[0151] Die erfindungsgemäß verwendbaren Perlglanzpigmente sind entweder natürliche Perlglanzpigmente wie z.B. Fischsilber (Guanin/Hypoxanthin-Mischkristalle aus Fischschuppen) oder Perlmutter (aus vermahlenden Muschelschalen), monokristalline blättchenförmige Perlglanzpigmente wie z.B. Bismutoxychlorid sowie Perlglanzpigmente auf Basis von Glimmer sowie Glimmer/Metalloxid. Die letztgenannten Perlglanzpigmente sind Glimmer, die mit einem Metalloxidcoating versehen wurden.

[0152] Durch den Einsatz der Perlglanzpigmente in der erfindungsgemäßen Suspension werden Glanz und gegebenenfalls zusätzlich Farbeffekte erzielt.

[0153] Perlglanzpigmente auf Glimmer-Basis und auf Glimmer/Metalloxid-Basis sind erfindungsgemäß bevorzugt. Glimmer gehören zu den Schicht-Silicaten. Die wichtigsten Vertreter dieser Silicate sind Muscovit, Phlogopit, Paragonit, Biotit, Lepidolith und Margarit. Zur Herstellung der Perlglanzpigmente in Verbindung mit Metalloxiden wird der Glimmer, überwiegend Muscovit oder Phlogopit, mit einem Metalloxid beschichtet. Geeignete Metalloxide sind u.a. TiO_2 , Cr_2O_3 und Fe_2O_3 . Durch entsprechende Beschichtung werden Interferenzpigmente sowie Farbglanzpigmente als erfindungsgemäße Perlglanzpigmente erhalten. Diese Perlglanzpigmentarten weisen neben einem glitzernden optischen Effekt zusätzlich Farbeffekte auf. Desweiteren können die erfindungsgemäß verwendbaren Perlglanzpigmente weiterhin ein Farbpigment enthalten, welches sich nicht von einem Metalloxid ableitet.

[0154] Die Korngröße der bevorzugt verwendeten Perlglanzpigmente liegt bevorzugt bei einem mittleren Durchmesser $X_{50,3}$ (Volumenmittel) zwischen 1.0 und 100 μm , besonders bevorzugt zwischen 10.0 und 60.0 μm .

[0155] Unter Speckles sind im Sinne der Erfindung Makropartikel, insbesondere Makrokapseln, zu verstehen, die einen mittleren Durchmesser $X_{50,3}$ (Volumenmittel) von mehr als 300 μm , insbesondere von 300 bis 1500 μm , bevorzugt von 400 bis 1000 μm , aufweisen.

Bei Speckles handelt es sich bevorzugt um Matrixkapseln. Die Matrix ist bevorzugt gefärbt. Die Matrixbildung erfolgt 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 Alginat-basierter Speckles wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche ggf zusätzlich 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, matrixbildende Materialien eingesetzt werden.

[0156] Die Feststoffpartikel können in Schritt b) des hierin beschriebenen Verfahrens als zusätzlicher Bestandteil suspendiert werden, oder die Zugabe erfolgt in einem weiteren Schritt c).

[0157] Die erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzung kann zusätzlich weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften der Zusammensetzung abhängig von dem beab-

sichtigten Verwendungszweck weiter verbessern.

[0158] Die erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen enthalten bevorzugt mindestens ein Enzym. Das Enzym kann ein hydrolytisches Enzym oder ein anderes Enzym in einer für die Wirksamkeit des Mittels zweckmäßigen Konzentration sein. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellen somit flüssigen Tensidzusammensetzungen dar, die ein oder mehrere Enzyme umfassen. Als Enzyme bevorzugt einsetzbar sind alle Enzyme, die in dem erfindungsgemäßen Mittel eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Amylase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Tannase, Xylanase, Xanthanase, Xyloglucanase, β -Glucosidase, Pektinase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase oder eine Lipase, sowie deren Gemische. Enzyme sind in dem Mittel vorteilhafterweise jeweils in einer Menge von 1×10^{-8} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein und das Gesamtgewicht der Zusammensetzung enthalten. Zunehmend bevorzugt ist jedes Enzym in einer Menge von 1×10^{-7} -3 Gew.-%, von 0,00001-1 Gew.-%, von 0,00005-0,5 Gew.-%, von 0,0001 bis 0,1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,0001 bis 0,05 Gew.-% in erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen enthalten, bezogen auf aktives Protein. Besonders bevorzugt zeigen die Enzyme synergistische Reinigungsleistungen gegenüber bestimmten Anschmutzungen oder Flecken, d.h. die in der Mittelzusammensetzung enthaltenen Enzyme unterstützen sich in ihrer Reinigungsleistung gegenseitig. Synergistische Effekte können nicht nur zwischen verschiedenen Enzymen, sondern auch zwischen einem oder mehreren Enzymen und weiteren Inhaltsstoffen des erfindungsgemäßen Mittels auftreten.

[0159] Bei der/den Amylase(n) handelt es sich vorzugsweise um eine α -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich vorzugsweise um eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, vorzugsweise bzw. überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase.

[0160] Die eingesetzten Proteasen sind vorzugsweise alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. In bevorzugten Ausführungsformen umfasst das im erfindungsgemäßen Mittel enthaltene Enzym eine Cellulase und/oder eine Protease.

[0161] Die vorliegend eingesetzten Enzyme können natürlicherweise vorkommende Enzyme sein oder Enzyme, die auf Basis natürlich vorkommender Enzyme durch eine oder mehrere Mutationen verändert wurden, um gewünschte Eigenschaften, wie katalytische Aktivität, Stabilität oder desinfizierende Leistung, positiv zu beeinflussen.

[0162] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

[0163] In den hierin beschriebenen flüssigen Tensidzusammensetzungen können die einzusetzenden Enzyme ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. In den beschriebenen Formulierungen werden die Enzyme bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0164] Die Enzyme werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins, sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

[0165] Die erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen können weiterhin enthalten:

- Optional Öle. Unter Ölen sollen hier im Wesentlichen mit Wasser unmischbare Öle verstanden werden. Sie dienen insbesondere zur Anlösung fettiger Anschmutzungen. Es können Alkane eingesetzt werden, bevorzugt sind biologisch abbaubare Öle mit Ether- oder Estergruppen. Auch ist der Einsatz von Terpenen möglich. Bevorzugte Öle sind Dialkylether, mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten, insbesondere Dioctylether. Übliche Parfümöle, die mit dem Ziel der Beduftung der Wäsche zugesetzt werden, sollen hier nicht als Ölkomponente im Sinne der Erfindung gewertet werden. In Konzentraten können derartige Öle in Mengen bis zu 60 Gew.-% eingesetzt werden. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind die Zusammensetzungen aber frei von derartigen Ölen.
- Optional Salze. Anorganische Salze sind nicht zwingend erforderlich, um die Mikroemulsionen herstellen zu können. Allerdings sind Konzentrate, insbesondere aniontensidhaltige Konzentrate bevorzugt, welche ein oder mehrere anorganische Salze enthalten. Bevorzugte anorganische Salze sind dabei Alkalimetallsulfate und Alkalimetallhalogenide, insbesondere -chloride, sowie Alkalimetallcarbonate. Ganz besonders bevorzugte anorganische Salze sind Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Mischungen aus diesen. Der Gehalt von Zusammensetzungen in Konzentratform an einem oder mehreren anorganischen Salzen beträgt vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%. In den Mikroemulsionen beträgt der Gehalt an einem oder mehreren anorganischen Salzen 0 bis 20 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, wobei sich

Konzentrationen von 0,1 bis 1 Gew.-% als besonders bevorzugt herausgestellt haben.

- Weitere übliche Waschmittelinhaltsstoffe, allen voran Bleichmittel, Buildersubstanzen, Komplexbildner, wasserlösliche Lösungsmittel, optische Aufheller, Duftstoffe, Stabilisatoren, Rheologiemodifizierer, Farbstoffe etc.

[0166] Die erfindungsgemäße flüssige Tensidzusammensetzung kann als weitere übliche Waschmittelinhaltsstoffe zusätzlich zu den oben genannten mindestens eine, vorzugsweise zwei oder mehr aus der folgenden Gruppe ausgewählte weitere Bestandteile enthalten: Gerüststoffe, Bleichmittel, Elektrolyte, nichtwässrige, aber mit Wasser mischbare Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachende Komponenten sowie UV-Absorber.

[0167] Als Gerüststoffe, die in der Waschmittelzusammensetzung enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0168] Organische Gerüststoffe, welche in der Waschmittelzusammensetzung 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, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Ebenfalls geeignet sind Aminopolycarbonsäuren, wie insbesondere Glutamindiessigsäure (GLDA) und Methylglycindiessigsäure (MGDA) sowie deren Salze.

[0169] 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. 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.

[0170] 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.

[0171] In den flüssigen Waschmitteln werden aber bevorzugt lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Citronensäure, oder Acrylpolymeren mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol eingesetzt.

[0172] Der erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzung können nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden, die mit Wasser mischbar sind. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Beispielsweise 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, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Tensidzusammensetzungen Glycerin und/oder 1,2-Propandiol, beispielsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%.

[0173] Die erfindungsgemäßen flüssigen Tensidzusammensetzungen können in verschiedenen Ausführungsformen auch in Form von Einmalportionen formuliert werden. Hierzu zählen insbesondere Behälter aus wasserlöslichen Materialien, welche mit den erfindungsgemäßen Konzentraten befüllt sind. Besonders bevorzugt sind Einkammer- oder Mehrkammerbehälter, vor allem aus Polyvinylalkohol oder Polyvinylalkoholderivaten oder Copolymeren mit Vinylalkohol oder Vinylalkohol-Derivaten als Monomer. Diese Einmalportionen stellen sicher, dass die für die Erstellung des Mikroemulsionssystems und für die damit verbundene entsprechende Leistung richtige Menge des erfindungsgemäßen Konzentrats in dem ersten Unterwaschzyklus zum Einsatz gelangt. Gegebenenfalls können in Abhängigkeit von der Menge des zu waschenden Textils oder Wäschepostens auch mehrere Einmalportionen zum Einsatz kommen.

[0174] Die Erfindung betrifft weiterhin auch die Verwendung der hierin beschriebenen Tensidzusammensetzungen in oder als flüssige(n) Wasch- und Reinigungsmittel(n), bzw. zum Reinigen von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen sowie entsprechende Verfahren zur Reinigung von textilen Flächengebilden oder harten Oberflächen unter Verwendung der hierin beschriebenen Zusammensetzungen.

[0175] Alle hierin im Zusammenhang mit den Tensidzusammensetzungen oder Premixes beschriebenen Ausführungsformen sind auch auf die Verfahren und Verwendungen gemäß der Erfindung übertragbar und umgekehrt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung des erfindungsgemäßen Premix

[0176] Ein erfindungsgemäßer Premix wurde nach folgender Methode hergestellt:

N-Octylgluconamid wurden mit Dioctylsulfosuccinat Natriumsalz (AOT-AS: 97%) und Alkylpolyglycolether (C12-C18-Alkylether mit 2-6 PO gefolgt von 2-8 EO; Marlox RT 42 - AS: 100%, Fa. Sasol) im Gewichtsverhältnis 5:1,5:1,66 in H₂O gemischt.

[0177] Der so erhaltene Premix wird zur Herstellung der flüssigen Tensidzusammensetzungen des Beispiels 2 eingesetzt.

Beispiel 2: Flüssige Tensidzusammensetzung

[0178] Eine definierte Menge des erfindungsgemäßen Premix aus Beispiel 1 wurde auf die gewünschte Herstellungstemperatur erwärmt. Die Menge wird so ausgewählt, sodass in der fertigen Mischung eine gewünschte Menge N-Octylgluconamid vorhanden ist. Bei der Herstellungstemperatur werden die übrigen Tenside und Glycerin, d.h. die übrigen Komponenten der Flüssigwaschmittelmatrix, dem Premix hinzugefügt. Bevorzugt werden die amphiphilen Komponenten (Tenside) zuerst dazugegeben und homogenisiert. Dabei können diese amphiphilen Komponenten entweder als Stammlösung mit Wasser oder pur verwendet werden. Die Mischung wird weiterhin homogenisiert und auf der gewünschten Temperatur gehalten. Dabei erfolgt auch die pH Einstellung. Anschließend wird die Mischung graduell abgekühlt auf Raumtemperatur (optional mit anschließender Zugabe von temperatursensitiven Komponenten (Enzyme, Parfüm, Pigment)). Die Abkühlung bewirkt dabei keine Verschiebung des vorher eingestellten pH Wertes. Bei der Homogenisierung der amphiphilen (Tensid-)Komponenten der Flüssigwaschmittelmatrix mit den erfindungsgemäßen Premixes ist bevorzugt darauf zu achten, dass die Temperatur konstant bei 80°C gehalten wird.

Tabelle 1: Flüssige Tensidzusammensetzung

Chemischer Name	% Aktivsubstanz in der Formel	
	E1	E2
C12-18-Fettalkoholethersulfat mit 2 EO	7,42	3,00
C12-18-Fettalkohol mit 7 EO	5,82	3,33
C10-13-Alkylbenzolsulfonsäure	5,82	2,70
NaOH	2,47	0,60
Glycerin	2,66	0,50
aus Premix:		
N-Octylgluconamid	5,00	5,00
Dioctylsulfosuccinat Na-Salz	1,50	1,50
Alkylpolyglykolether*	1,66	1,66
Wasser, ad. 100%		
* Aktivsubstanz aus dem Rohstoff Marlox RT 42® (Sasol)		

[0179] Diese Formulierung ist stabil und zeigt keine Anzeichen einer Instabilität. Die resultierende Fließgrenze von dieser mit Premix versetzten Flüssigwaschmittelmatrix liegt zwischen 16 und 39 Pa (E1) bzw. 5,8 und 7,6 Pa (E2). Sichtbare Beads können im Bulk suspendiert und gleichmäßig verteilt werden. Eine analoge Formulierung ohne N-Octylgluconamid weist keine Fließgrenze auf (0,0 Pa). Die Beads sinken ab und akkumulieren am Boden der Flasche. Eine analoge Formulierung ohne Sulfosuccinat und Alkylpolyglykolether führt nach wenigen Tagen zu Kristallkeimbildung.

Beispiel 3: Kinetik des Verdickungsmittels

[0180] Die Kinetik des Verdickungsmittels in E1 und E2 wurde bei 40°C mit einem Rotationsrheometer (Kegel-Platte; 40 mm Durchmesser; 1° Kegelwinkel)) bei einer Deformation von 0,1% und einer Frequenz von 1 Hz untersucht, um

die fraktale Dimension D_f und den Avrami-Wert n zu bestimmen.

[0181] Die Kinetik des Verdickungsmittels lässt sich dabei über die Einstiegsphase, erste und zweite Gelierungsphase und die Gleichgewichtsphase erklären. Die fraktale Dimension beschreibt die Kompaktheit des entstehenden Gelnetzwerks in der ersten Gelierungsphase und wird durch die folgende lineare Gleichung bestimmt

$$\ln [(G'(t) - G'(0)) / (G'(\infty) - G'(0))] = ((3 - D_f) / D_f) \ln (t - t_g) + \ln k$$

[0182] Dabei ist $\ln$ der natürliche Logarithmus, k die Ratenkonstante, t die Zeit, t_g die Gelierungszeit, G' das Speichermodul, $G'(0)$ der Mittelwert der G' -Werte in der Einstiegsphase und $G'(\infty)$ der Mittelwert der G' -Werte in der Gleichgewichtsphase. An der Steigung wird der D_f -Wert als Maß für die Kompaktheit des Gelnetzwerks bestimmt. D_f -Werte im Bereich von 1,0 bis <1,5 zeigen eine lineare Netzwerkstruktur an, Werte im Bereich von 1,5 bis <2,0 eine niedrig kompakte Netzwerkstruktur und Werte von 2,0 bis 3,0 eine stark kompakte Netzwerkstruktur.

[0183] Der Avrami-Wert n beschreibt die Art der Gelnetzwerkfasern in der ersten Gelierungsphase und wird durch die folgende lineare Gleichung bestimmt:

$$\ln \{-\ln[1 - ((G'(t) - G'(0)) / (G'(\infty) - G'(0)))]\} = n \ln (t - t_g) + \ln k$$

[0184] An der Steigung wird der n -Wert bestimmt. Avrami-Werte von ~1 zeigen ein eindimensionales Wachstum von Fasern an, Werte im Bereich von >1 bis 1,7 Faserwachstum und-verzweigung, Werte im Bereich von 1,4 bis 2,3 ein stark verzweigtes Gelnetzwerk, Werte von ~3 ein dreidimensionales Wachstum von sphärolithischen Fasern und Werte >3 eine dreidimensionale Bündelung von Fasern bei der Bildung des Gelnetzwerks

Parameter	E1	E2
D_f	1,61	1,52
n	2,39	2,19

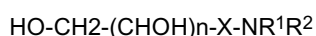
[0185] Der Einsatz erfindungsgemäßer Premixe führt stets zu einer Ausbildung einer Fließgrenze. In beiden Zusammensetzungen wird eine sphärolithische Netzwerkdomäne mit einer niedrig kompakten Netzwerkstruktur und stark verzweigten Fasern erhalten

Patentansprüche

1. Flüssige Tensidzusammensetzung, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** die flüssige Tensidzusammensetzung bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung eine Gesamtmenge von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter 1 bis 8 Gew.-% mindestens eines nicht-polymere, tensidischen Verdickungsmittels enthält, mit den Maßgaben, dass die flüssige Tensidzusammensetzung jeweils

- eine Gesamtmenge von 5 bis 60 Gew.-% mindestens eines vom Verdickungsmittel unterschiedlichen Tensids enthält;
- eine Fließgrenze, bevorzugt von 0,1 bis 1000 Pa, weiter bevorzugt 0,2 bis 100 Pa, besonders bevorzugt 1 bis 50 Pa, aufweist;
- eine fraktale Dimension D_f im Bereich von 1,0 bis 3,0, vorzugsweise 1,1 bis 2,0 aufweist; und
- einen Avrami-Wert n im Bereich von 0,98 bis 3,00, vorzugsweise 1,00 bis 2,90 aufweist.

2. Flüssige Tensidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nicht polymere Verdickungsmittel ausgewählt aus mindestens einer Verbindung der Formel

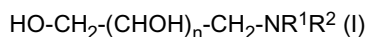


worin

X für eine Carbonylgruppe oder einen Methylenrest steht,

R¹ ausgewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C₁-C₃ Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl;
 R² ausgewählt wird aus C₁-C₁₈ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, Cs-C₂₄-Alkylresten, C₈-C₂₄-Monoalkenylresten, C₈-C₂₄-Dialkenylresten, C₈-C₂₄-Trialkenylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkenylresten, C₁-C₃ Hydroxyalkylresten, Methoxy-C₁-C₃-alkylresten oder C(=O)-R³, und
 R³ ausgewählt wird aus C₇-C₂₃ Alkyl-, Monoalkenyl-, Dialkenyl-, Trialkenyl-, Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylresten, vorzugsweise C₇-C₁₇ Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ und C₁₇-Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C₁₁ und C₁₃ Alkylresten oder einer Mischung davon.

3. Flüssige Tensidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nicht polymere, tensidische Verdickungsmittel wasserlöslich ist und vorzugsweise ausgewählt wird aus einer Verbindung der Formel (I)



wobei

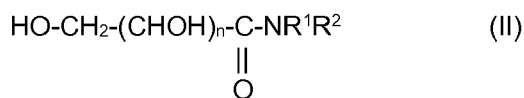
n 2 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, insbesondere 4, ist;

R¹ ausgewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C₁-C₃ Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl;

R² ausgewählt wird aus C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten und -C(=O)-R³, vorzugsweise -C(=O)-R³; und

R³ ausgewählt wird aus C₇-C₂₃ Alkyl-, Monoalkenyl-, Dialkenyl-, Trialkenyl-, Hydroxyalkyl- oder Hydroxyalkenylresten, vorzugsweise C₇-C₁₇ Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C₇, C₉, C₁₁, C₁₃, C₁₅ und C₁₇-Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C₁₁ und C₁₃ Alkylresten oder einer Mischung davon.

4. Flüssige Tensidzusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nicht polymere, tensidische Verdickungsmittel wasserlöslich ist und vorzugsweise ausgewählt wird aus einer Verbindung der Formel (II)



wobei

n 2 bis 4, vorzugsweise 3 oder 4, insbesondere 4, ist;

R¹ ausgewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₆ Alkylresten, C₁-C₃ Hydroxy- oder Methoxyalkylresten, vorzugsweise C₁-C₃ Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Methoxyalkylresten, besonders bevorzugt Methyl;

R² ausgewählt wird aus C₁-C₇ Alkylresten, C₈-C₂₄-Alkylresten, C₈-C₂₄-Monoalkenylresten, C₈-C₂₄-Dialkenylresten, C₈-C₂₄-Trialkenylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkylresten, C₈-C₂₄-Hydroxyalkenylresten, C₁-C₃ Hydroxyalkylresten oder Methoxy-C₁-C₃-alkylresten, vorzugsweise C₈-C₁₈ Alkylresten und Mischungen davon, noch bevorzugter C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ und C₁₈-Alkylresten und Mischungen davon, am meisten bevorzugt C₁₂ und C₁₄ Alkylresten oder einer Mischung davon.

5. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das von dem Verdickungsmittel unterschiedliche Tensid mindestens ein anionisches Tensid, vorzugsweise mindestens ein Alkylbenzolsulfonat und/oder mindestens ein Dialkylsulfosuccinat, umfasst.

6. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das von dem Verdickungsmittel unterschiedliche Tensid mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise mindestens einen Alkylether, umfasst.

7. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das von dem Verdickungsmittel unterschiedliche Tensid mindestens ein Dialkylsulfosuccinat und mindestens einen Alkylether umfasst.

8. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung einen Gesamttensidgehalt von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 45 Gew.-%, noch bevorzugter 18 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung aufweist.

9. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung feste Partikel enthält, die in der Zusammensetzung stabil suspendiert sind.

10. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung ferner Enzyme, insbesondere mindestens eine Cellulase, enthält.

11. Flüssige Tensidzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zusammensetzung ein oder mehrere weitere von dem mindestens einen nicht-polymeren, tensidischen Verdickungsmittel unterschiedliche Verdickungsmittel enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Agar-Agar, Carrageenan, Tragant, Gummi arabicum, Alginaten, Pektinen, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrinen, Gelatine, Casein, Xanthan, andere nicht polymere, kristalline Hydroxylgruppen-haltige Verdicker, insbesondere hydriertes Rizinusöl (hydrogenated castor oil; HCO), Benzylidenalditole, Acrylate und peptidischen oder von Peptiden abgeleiteten Verdickern, insbesondere Dipeptiden oder von solchen abgeleiteten Verbindungen.

12. Flüssige Tensidzusammensetzung in Form eines Premixes, enthaltend jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) und b)

a) 40 bis 90 Gew.-% mindestens eines nicht-polymeren, tensidischen, vorzugsweise organischen Verdickungsmittels, wie hierin definiert;

b) 10 bis 60 Gew.-% eines Tensidsystems, enthaltend

b1) mindestens ein C_{8-20} Fettalkoholalkoxylat mit 1 bis 10 EO und 0 bis 10 PO als nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein C_{12-18} -Fettalkoholalkoxylat mit 2-6 Propylenoxideinheiten gefolgt von 2-8 Ethylenoxideinheiten; und

b2) mindestens ein Dialkylsulfosuccinat (wie oben beschrieben) als anionisches Tensid, wobei das Gewichtsverhältnis von b1) und b2) in einem Gewichtsverhältnissbereich von 2 zu 1 bis 1 zu 2 liegt und b1)+b2) mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 90 Gew.-% des Gesamtgewicht des Tensidsystems b) ausmachen; und

c) optional Wasser als flüssige Phase.

13. Verfahren zur Herstellung einer flüssigen Tensidzusammensetzung, insbesondere eines Waschmittels, nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst

a) Herstellen eines Premixes durch Mischen des mindestens einen nicht polymeren, tensidischen Verdickungsmittels mit einem Tensidsystem, wobei das Tensidsystem mindestens ein anionisches Tensid, vorzugsweise ein Dialkylsulfosuccinat, und mindestens ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise einen Alkylether, und optional Wasser umfasst; und

b) Mischen des in Schritt a) erhaltenen Premixes mit mindestens einem weiteren Bestandteil, vorzugsweise weiteren Tensiden, um die flüssige Tensidzusammensetzung zu erhalten.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 19 3925

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2011/065625 A1 (BOUTIQUE JEAN-POL [BE] ET AL) 17. März 2011 (2011-03-17) * Absätze [0156], [0157], [0160], [0165], [0166]; Beispiele 2-7, 10, 11; Tabellen I-III * * Abbildungen 1, 2 * * Absätze [0002], [0006], [0007]; Anspruch 1 * * Absatz [0020] * * Absatz [0082] - Absatz [0085] * * Absatz [0087] - Absatz [0099] * * Absatz [0108] - Absatz [0122] *	1,5,6, 8-11,13	INV. C11D17/00 C11D1/42 C11D1/52 C11D1/86 C11D1/72 C11D1/12
X	WO 03/000834 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BASTIGKEIT THORSTEN [DE]; PFENNIG-DAHMEN RENATE [DE]) 3. Januar 2003 (2003-01-03) * Seite 1, Absatz 1 * * Seite 6, Absatz 2 - Absatz 3 * * Seite 11, Absatz 3 * * Seite 15, Absatz 6 - Seite 16, Absatz 1 * * Seite 17, Absatz 3 * * Seite 18; Beispiele 8, 9 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
X	US 2014/243253 A1 (SCHMIEDEL PETER [DE] ET AL) 28. August 2014 (2014-08-28) * Absätze [0019] - [0022], [0103], [0109]; Anspruch 1; Beispiele E1-E4; Tabellen 1, 2 * * Absätze [0027], [0032], [0058], [0059], [0066] *	1,3-6, 8-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2019	Prüfer Cetinkaya, Murat
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)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 19 3925

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 96/17590 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]; DIXON THOMAS JEFFERSON [US]; SCHMIDT ROBERT RAY) 13. Juni 1996 (1996-06-13) * Seite 11, Absatz 2 * * Seite 14; Verbindung Formula VII * * Seite 20 * * Seite 20 - Seite 22; Beispiele I-III, V * * Anspruch 2 *	1-13	
A	DE 20 2017 105105 U1 (SCHILL + SEILACHER GMBH [DE]) 3. September 2017 (2017-09-03) * Absätze [0001], [0031]; Anspruch 1 * * Absätze [0026] - [0030], [0042]; Ansprüche 6-8 *	1-13	
A	US 8 361 991 B2 (OREAL [FR]; MARAT XAVIER [FR]) 29. Januar 2013 (2013-01-29) * Spalte 7 - Spalte 11; Verbindungen 2, 9, 14, 15 *	1-13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. Januar 2019	Prüfer Cetinkaya, Murat
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	

 1
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

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

EP 18 19 3925

5 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.

22-01-2019

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	US 2011065625 A1	17-03-2011	AR 078364 A1	02-11-2011
			BR 112012005766 A2	16-02-2016
			CA 2770484 A1	17-03-2011
			EP 2478083 A1	25-07-2012
			JP 5951698 B2	13-07-2016
			JP 2013503949 A	04-02-2013
			JP 2014237836 A	18-12-2014
20			MX 353034 B	18-12-2017
			US 2011065625 A1	17-03-2011
			WO 2011031940 A1	17-03-2011
	WO 03000834 A1	03-01-2003	DE 10129517 A1	09-01-2003
			WO 03000834 A1	03-01-2003
25	US 2014243253 A1	28-08-2014	EP 2773735 A1	10-09-2014
			US 2014243253 A1	28-08-2014
			WO 2013064356 A1	10-05-2013
30	WO 9617590 A1	13-06-1996	CN 1174501 A	25-02-1998
			EP 0804149 A1	05-11-1997
			WO 9617590 A1	13-06-1996
	DE 202017105105 U1	03-09-2017	KEINE	
35	US 8361991 B2	29-01-2013	CN 101454330 A	10-06-2009
			EP 2021345 A1	11-02-2009
			ES 2428872 T3	12-11-2013
			FR 2901793 A1	07-12-2007
			JP 2009538856 A	12-11-2009
40			US 2010009933 A1	14-01-2010
			US 2013053342 A1	28-02-2013
			WO 2007137925 A1	06-12-2007
45				
50				
55				

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

- EP 2203419 A1 [0069]
- WO 2017112384 A1 [0088]
- US 5340390 A [0089]
- US 6080708 A [0090]
- WO 0240627 A [0090]
- WO 2017112384 A [0091] [0094]
- WO 2011112912 A1 [0103]
- US 20030125222 A1 [0145]
- DE 102008051799 A1 [0145]
- WO 0149817 A [0145]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M. BENDER et al.** *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0162]