

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : <b>C11D 1/74, 17/00, 1/83, 1/825</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/29532</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08569</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 9. November 1999 (09.11.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 53 110.9                      18. November 1998 (18.11.98)    DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖSTER, Rita [DE/DE]; Taubenstrasse 7, D-40479 Düsseldorf (DE). BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). STUTE, Jutta [DE/DE]; Geisselstrasse 26-36, D-50823 Köln (DE). KISCHKEL, Ditmar [DE/DE]; Schwanenstrasse 20, D-40789 Monheim (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) <b>Title:</b> GEL-TYPE CLEANING AGENT FOR W.C. PANS</p> <p>(54) <b>Bezeichnung:</b> GELFÖRMIGES REINIGUNGSMITTEL FÜR SPÜLTOILETTEN</p> <p>(57) <b>Abstract</b></p> <p>The present invention relates to a gel-type cleaning agent for W.C. pans, wherein said agent contains a non-ionogenic surfactant that consists of an alkoxyated carboxylic acid ester mainly of the type of those produced by the alkoxylation of carboxylic acid esters in the presence of calcinated hydrotalcite as catalysts. This invention further relates to the use of such alkoxyated carboxylic acid esters in the production of gel-type cleaning agents for W.C. pans.</p> <p>(57) <b>Zusammenfassung</b></p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft gelförmige Reinigungsmittel für Spültoiletten, enthaltend als nichtionogenes Tensid alkoxylierte Carbonsäureester, insbesondere solche, die durch Alkoxylierung von Carbonsäureestern in Gegenwart calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren hergestellt worden sind, sowie die Verwendung von derartigen alkoxylierten Carbonsäureestern zur Herstellung von gelförmigen Reinigungsmitteln für Spültoiletten.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### **”Gelförmiges Reinigungsmittel für Spültoiletten”**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft gelförmige Reinigungsmittel für Spültoiletten enthaltend als nichtionogenes Tensid alkoxylierte Carbonsäureester, insbesondere solche, die durch Alkoxylierung von Carbonsäureestern in Gegenwart calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren hergestellt worden sind, sowie die Verwendung von derartigen alkoxylierten Carbonsäureestern zur Herstellung von gelförmigen Reinigungsmitteln für Spültoiletten.

Als Reinigungsmittel für Spültoiletten werden seit langem Toilettensteine in fester Abbindeform eingesetzt, die mit Hilfe einer Vorrichtung entweder in den Spülkasten eingehängt oder unter dem Innenrand des WC's befestigt werden. Ihre Aufgabe besteht darin, die Toilette während des Spülvorgangs oberflächlich zu reinigen und insbesondere durch Freisetzung von Duftstoffen unangenehme Gerüche zu überdecken. Insbesondere aufgrund ihrer Aufgabe Duftstoffe freizusetzen, werden Reinigungsmittel für Spültoiletten in der Literatur auch allgemein als Duftspüler bezeichnet. Üblicherweise werden zu ihrer Herstellung Tenside, Buildersubstanzen, anorganische Salze und natürlich Duft- und Farbstoffe eingesetzt. Aus dem Stand der Technik sind eine Vielzahl derartiger Formulierungen bekannt. In der **US 4534879** (Procter & Gamble) werden beispielsweise feste Reinigungsmittel beansprucht, die als Tensidkomponente Alkylsulfate mit 9 bis 15 Kohlenstoffatomen, Alkylbenzolsulfonate und anorganische Salze enthalten. Aus der **EP-A 0014979** (Henkel) sind Toilettensteine bekannt, die Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate sowie Fettalkohol- bzw. Alkylphenoethoxylate enthalten. Gegenstand der **DE-C2 4337032** (Henkel) sind Toilettensteine mit einem Gehalt an Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten und Alkylglukosiden. In der **EP-A 0268967** (Henkel) werden Toilettensteine offenbart, die Natriumlaurylsulfat und Fettsäuremonoethanolamid enthalten.

Die beschriebenen Toilettensteine werden in der Regel nach Gieß-, Preß-, Extrudier- oder Granulierverfahren gefertigt, die einen hohen technischen Aufwand erfordern und häufig durch die auftretende Temperaturbelastung (Gieß-/Extrudierverfahren) unerwünschte Parfümverluste erleiden.

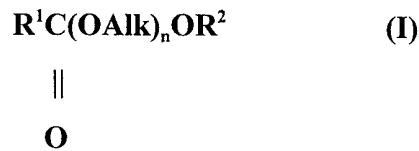
Als nachteilig erweist es sich auch, daß die aus ökologischen Gründen verbreiteten Nachfülleinheiten nur nach vollständigem Verbrauch des stückförmigen Körpers eingesetzt werden können. Eine wünschenswerte, beliebige Nachfüllung z.B. zur stärkeren Wirkstofffreisetzung oder insbesondere der intensiveren Duftentfaltung ist nicht möglich.

Aus der deutschen Patentschrift **DE-C-197 15 872** sind gelförmige Toilettenreiniger mit strukturviskosen Eigenschaften bekannt, die den Aufwand der Herstellung erheblich verringern und aufgrund einfacher Technik kostengünstiger zu produzieren sind. Auch das Problem der individuellen Nachfüllmöglichkeit kann durch derartige strukturviskose Wirkstoffzubereitungen gelöst werden. Diese gelförmigen Toilettenreiniger enthalten Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, zur Einstellung der strukturviskosen Eigenschaften, und als Tenside zwingend Alkylpolyglykoside sowie ggf. anionische und/oder nichtionische Co-Tenside. Als nichtionische Tenside werden unter anderem Fettsäurepolyglykolester im allgemeinen ohne nähere Angabe aufgezählt.

Obgleich derartige gelförmige Toilettenreiniger durchaus die an sie gestellten Anforderungen hinsichtlich Viskositätsverhalten und Lagerbeständigkeit erfüllen, besteht im Markt ein Bedürfnis nach weiteren gelförmigen Toilettenreinigern, die über gute Reinigungsleistungen und eine gute ökologische Verträglichkeit verfügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weitere gelförmige Toilettenreiniger für Spültoiletten zur Verfügung zu stellen, die die an sie gestellten Anforderungen hinsichtlich Viskositätsverhalten, Reinigungsleistung, Lagerstabilität und ökologische Verträglichkeit erfüllen. Zusätzlich sollten die gelförmigen Toilettenreiniger für Spültoiletten ein sehr gutes Anfangschaumverhalten aufweisen und ein klares Aussehen zeigen. Des Weiteren sollen sich die unterschiedlichsten Parfümöle problemlos, insbesondere in Mengen von mindestens 5 Gew.%, einarbeiten lassen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß gelförmige Reinigungsmittel für Spültoiletten enthaltend Verdicker und Tenside, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid alkoxylierte Carbonsäureester der Formel **(I)**,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest,  $\text{AlkO}$  für  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}$  und/oder  $\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}$ ,  $n$  für Zahlen von 1 bis 20 und  $\text{R}^2$  für einen aliphatischen Alkylrest steht, enthalten sind.

Als Tenside enthalten die erfindungsgemäßen Mittel zwingend alkoxylierte Carbonsäureester der Formel **(I)**. Alkoxylierte Carbonsäureester sind aus dem Stand der Technik bekannt. So sind beispielsweise derartige alkoxylierte Carbonsäureester durch Veresterung von alkoxylierten Carbonsäuren mit Alkoholen zugänglich. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen jedoch durch Umsetzung von Carbonsäureestern mit Alkylenoxiden unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt, insbesondere unter Verwendung von calciniertem Hydrotalcit gemäß der deutschen Offenlegungsschrift **DE-A- 39 14 131**, die Verbindungen mit einer eingeschränkten Homologenverteilung liefern. Bevorzugt gemäß der vorliegenden Erfindung werden alkoxylierte Carbonsäureester der allgemeinen Formel **(I)**, in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{AlkO}$  für einen  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -,  $\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}$ - und/oder  $\text{CH}_2\text{-CHCH}_3\text{O}$ -Rest,  $n$  durchschnittlich für Zahlen von 3 bis 20 und  $\text{R}^2$  für einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Bevorzugte Acylreste leiten sich von Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft ab, insbesondere von geradkettigen gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, zum Beispiel aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz. Beispiele für derartige Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristin-

säure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und/oder Erucasäure. Insbesondere steht  $R^1CO$  für einen geradkettigen, geradzah-  
ligen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Alkylreste  $R^2$  leiten sich von primären, aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ab, die gesättigt und/oder ungesättigt sein können. Beispiele für geeignete Monoalkohole sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol sowie die Hydrierungsprodukte der oben genannten Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere steht  $R^2$  für einen Methylrest.

Vorzugsweise steht  $AlkO$  für einen  $CH_2CH_2O$ -Rest.

Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I), in der  $R^1CO$  für einen geradkettigen, geradzah-  
ligen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $AlkO$  für einen  $CH_2CH_2O$ -Rest,  $n$  durchschnittlich für Zahlen von 5 bis 15 und  $R^2$  für einen Methylrest steht. Beispiele für derartige Verbindungen sind mit im Durchschnitt 5, 7, 9 oder 11 Mol Ethylen-  
oxid alkoxylierte Carbonsäuremethylester.

Die erfindungsgemäßen Mittel können die alkoxylierten Carbonsäureester als alleiniges Tensid enthalten, vorzugsweise enthalten die Mittel jedoch weitere anionische und/oder nichtionische Tenside. Anionische Co-Tenside gemäß der vorliegenden Erfindung können aliphatische Sulfate wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Fettsäurepolyglykolestersulfate, Dialkylethersulfate, Monoglyceridsulfate und aliphatische Sulfonate wie Alkansulfonate, Olefin-sulfonate, Ethersulfonate, n-Alkylethersulfonate, Estersulfonate, und Lingninsulfonate sein. Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar, aber nicht bevorzugt sind Fettsäurecyanamide, Sulfobernsteinsäureester, Fettsäureisethionate, Acylaminoalkansulfonate (Fettsäuretauride), Fettsäuresarcosinate, Ethercarbonsäuren und Alkyl(ether)phosphate. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als anionische Tenside Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate und/oder Fettsäurepolyglykolestersulfate.

Geeignete Fettsäurepolyglykolestersulfate folgen vorzugsweise der Formel (II),



in der  $\text{R}^3\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $x$  für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 3 und AO für einen  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ - und/oder  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ -Rest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht, werden durch Sulfatierung der entsprechenden Fettsäurepolyglycolester hergestellt. Diese wiederum sind nach den einschlägigen präparativen Verfahren der organischen Chemie erhältlich. Hierzu wird Ethylenoxid, Propylenoxid oder deren Gemisch - in random- oder Blockverteilung - an die entsprechenden Fettsäuren angelagert, wobei diese Reaktion säurekatalysiert, vorzugsweise aber in Gegenwart von Basen, wie z.B. Natriummethylat oder calciniertem Hydrotalcit erfolgt. Wird ein Alkoxylierungsgrad von 1 gewünscht, können die Zwischenprodukte auch durch Veresterung der Fettsäuren mit einem entsprechenden Alkylenglycol hergestellt werden. Die Sulfatierung der Fettsäurepolyglycolester kann in an sich bekannter Weise mit Chlorsulfonsäure oder vorzugsweise gasförmigem Schwefeltrioxid durchgeführt werden, wobei das molare Einsatzverhältnis zwischen Fettsäurepolyglycolester und Sulfatierungsmittel im Bereich von 1 : 0,95 bis 1 : 1,2, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,1 und die Reaktionstemperatur 30 bis 80 °C und vorzugsweise 50 bis 60°C betragen kann. Es ist ferner möglich, die Fettsäurepolyglycolester zu untersulfatieren, d.h. deutlich weniger Sulfatierungsmittel einzusetzen, als dies für eine vollständige Umsetzung stöchiometrisch erforderlich wäre. Wählt man beispielsweise molare Einsatzmengen von Fettsäurepolyglycolester zu Sulfatierungsmittel von 1 : 0,5 bis 1 : 0,95 werden Mischungen von Fettsäurepolyglycolestersulfaten und Fettsäurepolyglycolestern erhalten. Um eine Hydrolyse zu vermeiden, ist es dabei sehr wichtig, die Neutralisation bei einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 9, vorzugsweise 7 bis 8 durchzuführen. Typische Beispiele für geeignete Ausgangsstoffe sind die Anlagerungsprodukte von 1 bis 3 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, vorzugsweise aber die Addukte mit 1 Mol Ethylenoxid oder 1 Mol Propylenoxid an Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die dann wie oben beschrieben sulfatiert und neutralisiert werden. Vorzugsweise werden Fettsäurepolyglycolestersulfate der Formel (II)

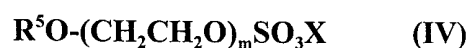
eingesetzt, in der  $R^3CO$  für einen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, x für durchschnittlich 1 oder 2, AO für eine  $CH_2CH_2O$ -Gruppe und X für Natrium oder Ammonium steht, wie beispielsweise Laurinsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Laurinsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz, Kokosfettsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Kokosfettsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz, Talgfettsäure+1EO-sulfat-Natriumsalz, Talgfettsäure+1EO-sulfat-Ammoniumsalz sowie deren Mischungen.

Geeignete Fettalkoholsulfate folgen der Formel **(III)**,



in der  $R^4$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Sie stellen bekannte anionische Tenside dar, die vorzugsweise durch Sulfatierung von nativen Fettalkoholen ("Fettalkoholsulfate") und nachfolgende Neutralisation erhalten werden. Typische Beispiele für Fettalkoholsulfate, die als zusätzliche Anionensidkomponente in Betracht kommen, stellen die Natriumsalze von Sulfatierungsprodukten des Capronalkohols, Caprylalkohols, Caprinalkohols, Laurylalkohols, Myristylalkohols, Cetylalkohols, Palmoleylalkohols, Stearylalkohols, Oleylalkohols, Elaidylalkohols, Petroselinylalkohols, Linolylalkohols, Linolenylalkohols, Elaeostearylalkohols, Arachylalkohols, Gadoleylalkohols, Behenylalkohols und Erucylalkohols sowie solchen technischen Alkoholschnitten dar, die durch Hydrierung nativer Fettsäuremethylesterfraktionen oder von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese gewonnen werden. Vorzugsweise werden Fettalkoholsulfate mit 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Typische Beispiele hierfür sind technische  $C_{12/14}$ - bzw.  $C_{12/18}$ -Kokosfettalkoholsulfate in Form ihrer Natriumsalze.

Auch Fettalkoholethersulfate stellen bekannte Anionenside dar, die großtechnisch durch Sulfatierung von längerkettigen primären Fettalkoholethoxylaten und nachfolgende Neutralisation erhalten werden. Sie folgen üblicherweise der Formel **(IV)**,



in der  $R^5$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylethersulfate stellen die Natriumsalze von Sulfatierungsprodukten der Addukte von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie solchen technischen Alkoholschnitten dar, die durch Hydrierung von nativen Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese gewonnen werden. Vorzugsweise werden Fettalkoholethersulfate mit 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen und einem Ethoxylierungsgrad im Bereich von 2 bis 5 eingesetzt. Typische Beispiele hierfür sind technische  $C_{12/14}$ - bzw.  $C_{12/18}$ -Kokosalkoholethersulfate in Form ihrer Natriumsalze, die eine konventionelle oder auch eingeengte Homologenverteilung aufweisen können.

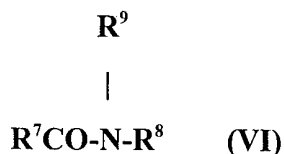
Im Sinne der Erfindung können die Mittel außer den alkoxylierten Carbonsäureestern und den ggf. vorhandenen anionischen Tensiden zusätzlich weitere nichtionische Tenside enthalten. Weitere nichtionische Tenside im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alkoxylierte Alkohole, wie Polyglycoether, Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, endruppenverschlossene Polyglycoether, Mischether und Hydroxymischether und Alkylpolyglykoside sein. Ebenfalls verwendbar sind Ethylenoxid- Propylenoxid-Blockpolymere und Fettsäurealkanamide und Fettsäurepolyglycoether. Besonders bevorzugt sind in den erfindungsgemäßen Mitteln als weitere nichtionische Tenside Alkylpolyglykoside, Fettsäurealkanamide und/oder Alkoholethoxylate enthalten.

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (V) folgen,



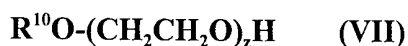
in der  $R^6$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für eine Zahl zwischen 1 und 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^6$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside der Kettenlänge  $C_8$ - $C_{10}$  (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8$ - $C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglycoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^6$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Iso-stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglycoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Als weitere Komponente können die erfindungsgemäßen Mittel Fettsäurealkanolamide enthalten, die vorzugsweise der Formel (VI) folgen,



in der  $\text{R}^7\text{CO}$  für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^8$  für einen Hydroxyalkylrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^9$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^8$  steht. Auch hierbei handelt es sich um bekannte Zusatzstoffe, die gewöhnlich durch Kondensation von Fettsäuren mit Alkanolaminen hergestellt werden. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. deren technischen Mischungen mit Monoethanolamin und Diethanolamin. Vorzugsweise werden Fettsäurealkanolamide der Formel (VI) eingesetzt, in der  $\text{R}^7\text{CO}$  für einen Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^8$  für einen Hydroxyethylrest und  $\text{R}^9$  für  $\text{R}^8$  oder Wasserstoff steht. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von  $\text{C}_{12/14}$ - bzw.  $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuremono- bzw. -diethanolamid.

Als weitere Gruppe nichtionischer Tenside kommen schließlich Alkoholethoxylate in Frage, die vorzugsweise der Formel (VII) folgen,



in der  $\text{R}^{10}$  für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und  $z$  für Zahlen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 steht. Auch diese Stoffe stellen bekannte großtechnische Produkte dar, die für gewöhnlich durch basenkatalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an primäre Alkohole hergestellt werden. In Abhängigkeit der verwendeten Katalysatoren (z.B. Natriummethylat oder calciniertes Hydrotalcit) können die Ethoxylate eine konventionelle oder eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Bei den Alkoholethoxylaten kann es sich um Addukte von 1 bis 50 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole

(„Fettalkoholethoxylate“) oder Oxoalkohole („Oxoalkoholethoxylate“) handeln. Typische Beispiele sind die Ethoxylate von Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 20 Mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, werden die alkoxylierten Carbonsäureester der Formel (I) nicht alleine, sondern in Mischung mit einem oder mehreren der vorgenannten anionischen und/oder nichtionischen Tensiden, also in Form von Detergengemischen eingesetzt. Die Detergengemische enthalten bevorzugt

- (a) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
- (b) 0 bis 25, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Fettsäurepolyglycolestersulfate,
- (c) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-% Alkylsulfate und/oder Alkylethersulfate,
- (d) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (e) 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Fettsäurealkanolamide und
- (f) 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% Alkoholethoxylate,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengen zu 100 Gew.-% - bezogen auf Detergenzmischung - ergänzen.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die alkoxylierten Carbonsäureester entweder als alleiniges Tensid oder in Mischung mit den beschriebenen weiteren Tensiden, vorzugsweise in der beschriebenen Detergenzmischung, in Mengen von 1 bis 65, vorzugsweise von 3 bis 40 Gew.%. .

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Mittel enthalten außer den schon beschriebenen alkoxylierten Carbonsäureestern sowie ggf. weiteren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden zusätzlich Verdicker.

Die erfindungsgemäßen Mittel sind vorzugsweise strukturviskos und weisen eine Fließgrenze auf, d.h. ohne äußere Kräfteeinwirkung (im Ruhezustand) sind die Mittel praktisch nicht fließend und verhalten sich wie ein Festkörper, beim Drücken der Mittel (äußere Kräfteeinwirkung) werden die Mittel fließfähig und können ohne Probleme in die Spülkübchen eingefüllt werden. Vorzugsweise liegt die Viskosität der Mittel im Bereich von 30 000 bis 150 000 mPas, gemessen mit dem Brookfield Rotationsviskosimeter, Typ RVT mit Helipath-Einrichtung und der Spindel TA bei 1 U/min und 23 °C.

Für die bevorzugten strukturviskosen gelförmigen Reinigungsmittel werden vorzugsweise als Verdicker ein Polysaccharid oder Gemische von verschiedenen Polysacchariden, vorzugsweise Xanthan Gum und/oder Guar Gum eingesetzt. Xanthan wird aus einer Kette mit  $\beta$ -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat. Xanthan wird von *Xanthomonas campestris* unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von  $2-15 \times 10^6$  produziert. Xanthan wird u.a. in Batch-Kulturen hergestellt und nach Abtöten der Kultur und Fällen mit Propanol getrocknet und gemahlen. Andere geeignete Verfahren werden in der Literatur ebenfalls beschrieben.

Vorzugsweise sind die Polysaccharide in Mengen von 1,0 bis 5,0 Gew.%, insbesondere von 1,5 bis 4 Gew.%, enthalten.

Anstelle der bevorzugten Polysaccharide können alternativ auch Polyacrylate oder kationische Polymere wie Polygel K 100® der 3V Sigma S.P.A. als Verdicker enthalten sein. Als Polyacrylate eignen sich solche mit Molekulargewichten von 750.000 bis 2.500.000, vorzugsweise 1.000.000 bis 1.500.000. Als Polyacrylate sind Homopolymerisate von Acrylsäure bevorzugt, die entweder in saurer oder neutralisierter Form vorliegen können. Besonders bevorzugt werden Polyacrylate, die in einem Gemisch aus Ethylacetat und Cyclohexan polymerisiert worden sind. Falls gewünscht, können die Polyacrylate vernetzt werden, beispielsweise

mit den Allylethern von Pentaerythrit, Sucrose oder Propylenglykol. Sofern die Polyacrylate in ihrer Säureform vorliegen, beträgt die Säurezahl vorzugsweise 700 bis 750. Es handelt sich dabei um weiße Pulver, die in der Regel eine Teilchengröße von durchschnittlich 2 bis 6  $\mu$  aufweisen. In den vernetzten Produkten liegt der Gehalt an Acrylsäure vorzugsweise zwischen 65 und 68 %. Ein besonders geeigneter Vertreter derartiger Polyacrylate ist Carbopol 981<sup>R</sup> der Firma GFGoodrich, welches ein mittleres Molekulargewicht von 1.250.000 aufweist. Die Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10, bevorzugt von 1 bis 5 und insbesondere von 2 bis 4 Gew.% - bezogen auf Mittel - eingesetzt.

Die kationischen Polymere, vorzugsweise Polygel K 100®, sind bevorzugt in Mengen von 1,0 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 1,5 bis 6 Gew.-% - bezogen auf Mittel - enthalten.

Falls keine strukturviskosen Mittel, sondern normal verdickte gelförmige Mittel gewünscht werden, oder falls die strukturviskosen Mittel in ihrem Viskositätsverhalten modifiziert werden sollen, können anstelle oder neben den Polysacchariden übliche Verdickungsmittel, beispielsweise Harnstoff, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid sowie die Kombination dieser Verdickungsmittel in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

Die erfindungsgemäßen gelförmigen Reinigungsmittel können außer den schon beschriebenen alkoxylierten Carbonsäureestern sowie ggf. weiteren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und den Verdickern kalklösende Mittel, Builder, Parfüme, Lösungsmittel, Parfümsolubilisatoren, pH-Regulantien, Konservierungsmittel, Farbstoffe sowie keimhemmende Mittel enthalten.

Als kalklösende Mittel sind vorzugsweise kalklösende Säuren wie die Zitronensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder deren wasserlöslichen Salze enthalten, bevorzugt in einer Menge von 1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 7 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln enthalten.

Die vorzugsweise wasserlöslichen Farbstoffe sind entweder für die Farbgebung des Mittels oder für die Farbgebung der den Behälter umspielenden Flüssigkeit enthalten. Bevorzugt liegt

der Gehalt an wasserlöslichen Farbstoffen unter 1 Gew.-% und dient zur Verbesserung der Optik des Produktes. Wenn ein zusätzliches Farbsignal beim Einspülvorgang gewünscht ist, kann der Gehalt an wasserlöslichen Farbstoffen bis 5 Gew.-% betragen.

Die hygienische Wirkung kann durch Zusatz keimhemmender Mittel verstärkt werden. Geeignete keimhemmende Mittel sind insbesondere Isothiazolingemische, Natriumbenzoat und/oder Salicylsäure. Die Menge dieser keimhemmenden Mittel hängt stark von der Wirksamkeit der jeweiligen Verbindung ab und kann bis zu 5 Gew.-% betragen. Vorzugsweise sind die keimhemmenden Mittel in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 3 Gew.-% enthalten.

Als Lösungsmittel, insbesondere für Farbstoffe und Parfümöle, können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Alkanolamine, Polyole wie Ethylenglycol, Propylenglycol, 1,2 Glycerin und andere ein- und mehrwertige Alkohole, sowie Alkylbenzolsulfonate mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthalten sein. Besonders bevorzugt ist dabei die Gruppe der niederen Alkohole, ganz besonders Ethanol. Der Gehalt der Lösungsmittel ist abhängig von der Art und Menge der zu lösenden Bestandteile und liegt in der Regel zwischen 0 und 5, vorzugsweise zwischen 0,01 und 4 Gew.-%.

Als Parfümsolubilisatoren können in den erfindungsgemäßen Mitteln Polyolfettsäureester, beispielsweise mit 7 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes Glycerin, welches mit Kokosfettsäure verestert ist (Cetiol HE<sup>R</sup> der Henkel KGaA) und/oder mit 40 oder 60 Mol Ethylenoxid alkoxyliertes gehärtetes Ricinusöl (Eumulgin HRE 40 bzw. 60<sup>R</sup>; der Henkel KGaA) und/oder 2-Hydroxyfettalkoholethoxylate (Eumulgin L<sup>R</sup>; der Henkel KGaA) enthalten sein. Die Menge der Parfümsolubilisatoren in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt in der Regel zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 7 Gew.-%.

Weitere fakultative Bestandteile der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sind Builder, vorzugsweise wasserlösliche Builder, da sie auf harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der Erfindung zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Citronensäure und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Zu wasserunlöslichen Buildern zählen die Zeo-

lithe, die ebenfalls verwendet werden können, ebenso wie Mischungen der vorgenannten Buildersubstanzen. Besonders bevorzugt ist die Gruppe der Citrate. Die Builder können in Mengen von 0 bis 5 Gew.% in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein.

Bei den fakultativ enthaltenen Parfümen handelt es sich um die aus dem Stand der Technik gängigen. Die Menge der Dosierung ist abhängig von der gewünschten Duftintensität und liegt vorzugsweise im Bereich von 0 bis 15 Gew.%, insbesondere von 2 bis 12 Gew.%. Des weiteren können noch übliche Konservierungsmittel in den üblichen Mengen von 0 bis 1 Gew.% enthalten sein.

Sofern die erfindungsgemäßen Mittel als Verdicker die Polyacrylate enthalten, hat es sich zur Erreichung eines optimalen Verdickungsergebnisses als vorteilhaft erwiesen, wenn ein pH-Wert über 6, vorzugsweise zwischen 6 und 8 und insbesondere zwischen 6,5 und 7,5, bei den erfindungsgemäßen Mitteln eingestellt wird. Der pH-Wert kann sich durch die gewählte Zusammensetzung der Mittel alleine ergeben oder wird durch zusätzliche Zugabe von pH-Regulantien erreicht. Geeignete pH-Regulantien sind alkalisch reagierende Mittel, beispielsweise wasserlösliche Amine wie Triethanolamin oder wasserlösliche Hydroxide wie Natriumhydroxid, die vorzugsweise als wäßrige Lösungen eingesetzt werden.

Der zu 100 Gew.% fehlende Rest der gelförmigen Reinigungsmittel ist Wasser.

Die gelförmigen, vorzugsweise strukturviskosen, Reinigungsmittel, die Polysaccharide als Verdicker enthalten, können nach dem schon genannten deutschen Patent **DE-C-197 15 872** hergestellt werden. Hiernach wird Wasser in einer handelsüblichen Mischanlage, wie z. B. einer Beco-Mix-Anlage vorgelegt, und der Farbstoff eingerührt. Das verwendete Polysaccharid, vorzugsweise Xanthan Gum, wird mit Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, und dem gewünschten Parfümöl separat aufgeschlämmt. Die Suspension wird der Vorlage zugegeben und mit geringen Geschwindigkeiten, beispielsweise 30 U/min gerührt. Es zeigte sich bei den Untersuchungen, daß nach Zugabe aller Komponenten eine Zeit zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden zur Erreichung der Konsistenz wünschenswert ist. Im vorliegenden Fall wurde nach 30 Minuten der alkoxylierte Carbonsäureester ggf. in Mischung mit den weiteren Tensiden langsam zudosiert. Anschließend werden die weiteren Komponenten zugesetzt.

Nach einer weiteren Herstellvariante für die erfindungsgemäßen Mittel mit Polysacchariden als Verdicker werden die kalklösenden Mittel, vorzugsweise Citronensäure zusammen mit der berechneten Menge Wasser vorgelegt und hierzu Polysaccharide, vorzugsweise Xanthan Gum, unter Rühren eingestreut. Zu dieser Vorlage wird nach Quellung des Verdickers, vorzugsweise nach cirka 30 Minuten, eine zweite Zubereitung aus den alkoxylierten Carbonsäureestern und ggf. weiteren Tensiden, sowie ggf. Parfümöl und ggf. Farbstoffen und ggf. weiteren Hilfsstoffen eingerührt. Soll ein blasenfreies Gel gewährleistet werden, ist die bereits beschriebene Mischung in einem geeigneten Behälter in Abhängigkeit von der Viskosität in der Regel aber für eine kurze Zeit, beispielsweise 15 Minuten, unter reduziertem Druck oder unter ein Vakuum zu setzen.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel, die Polyacrylate, vorzugsweise Carbopol 981®, als Verdicker enthalten, ist es vorteilhaft, wenn man eine Dispersion aus Polyacrylaten mit mittleren Molekulargewichten im Bereich von 750.000 bis 2.500.000, alkoxylierten Carbonsäureestern der Formel (I) sowie ggf. weiteren Inhaltsstoffen in Wasser herstellt und einen pH-Wert über 6 einstellt. Die pH-Wert-Einstellung sollte vorteilhafterweise erst dann erfolgen, wenn alle Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel in Wasser verteilt vorliegen, da nach der pH-Wert-Einstellung die Endviskosität erreicht wird. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der Polyacrylate enthaltenen Mittel dergestalt, daß zu vorgelegtem Wasser und ggf. vorhandenen Lösungsvermittlern die alkoxylierten Carbonsäureester der Formel (I) sowie ggf. weitere Tenside und ggf. weitere Inhaltsstoffe eingerührt, dann die Polyacrylate zugegeben werden und schließlich die pH-Wert-Einstellung erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Mittel, die die kationischen Polymere als Verdicker enthalten, können in analoger Weise zu den Polyacrylaten hergestellt werden, jedoch mit dem Unterschied, daß die pH-Wert-Einstellung auf Werte über 6 entfallen kann.

Werden keine strukturviskosen gelförmigen Reinigungsmittel gewünscht, können die Mittel durch einfaches Vermischen der Bestandteile und anschließendem Andicken mit den Verdickern hergestellt werden.

Es entstehen die erfindungsgemäßen gelförmigen Toilettenreiniger, die in Spülvorrichtungen wie Korbchen oder ähnlichem eingefüllt werden können. Die erfindungsgemäßen gelförmigen Toilettenreiniger sind lagerstabil, haben eine gute Reinigungsleistung, verfügen über ein ausgezeichnetes Anfangsschaumverhalten und können je nach Wunsch und Bedarf nachdosiert werden. Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Mittel ein klares Aussehen, d.h. es treten auch nach längerer Lagerung keine Trübungen auf. Schließlich können in die Mittel auch relativ große Mengen an Parfümen problemlos eingearbeitet werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureester der Formel **(I)** als Tensid ggf. in Mischung mit weiteren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden zur Herstellung von gelförmigen Reinigungsmitteln für Spültoiletten.

**Beispiele**

Allgemeine Herstellvorschrift für Xanthan Gum (Polysaccharide) enthaltene Mittel. Analog DE-C-197 15 872.

Allgemeine Herstellvorschrift für Polyacrylate (Carbopol 981®) enthaltene Mittel:

Es wurde die berechnete Menge Wasser vorgelegt und alle Bestandteile der Mittel in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Tensid, Parfüm, und Ethanol zugegeben und untergerührt. Anschließend wurde die in Tabelle 1 wiedergegebene Menge an Polyacrylat (Carbopol 981®) zugegeben und unter moderaten Bedingungen untergerührt. Nachdem sich alles gut verteilt hatte, wurde eine wäßrige Natriumhydroxid-Lösung zugegeben, bis ein pH-Wert von 6,5 bis 7,5 erreicht war. Man erhielt optisch klare, gelförmige Produkte.

Allgemeine Herstellvorschrift für kationische Polymere (Polygel K 100®) enthaltene Mittel:

Es wurde die berechnete Menge Wasser vorgelegt und alle Bestandteile der Mittel in den in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Tensid, Parfüm, und Ethanol zugegeben und untergerührt. Anschließend wurde die in Tabelle 1 wiedergegebene Menge an kationischem Polymer zugegeben und unter moderaten Bedingungen untergerührt. Nachdem sich alles gut verteilt hatte, wurde die in Tabelle 1 angegebene Menge an Citronensäure eingerührt. Man erhielt gelförmige Produkte. Der pH-Wert des Mittels betrug 2,5.

Tabelle 1:

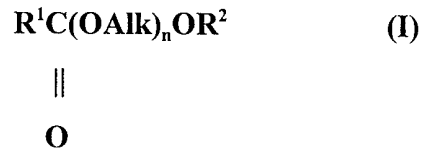
Angaben in % Aktivsubstanz

	1	2	3	4	5	6	7	8
FMEO C12/18 10 EO <sup>1</sup>	10	10	10	10	10	10	10	10
Xanthan Gum	2	4			2	4		
Polygel K 100®			3					
Carbopol 981®				3			3	3
Citronensäure	3	3	1	0	3	3		
Alkylpolyglucosid C8/10 <sup>2</sup>	5	0	5	5	5	0	3	3
C12/14 2EO Sulfat Na-Salz <sup>3</sup>	0	0	0	0			3	
Parfüm	5	5	5	5	5	5	5	5
C12/14 Alkylsulfat Na-Salz <sup>4</sup>	0	0	0	0				3
NaOH pH einst. auf 6,5-7,5	nein	nein	nein	ja	nein	nein	ja	ja
Wasser	Zu 100	Zu 100	Zu 100	Zu 100	Zu 100	Zu 100	Zu 100	Zu 100

<sup>1</sup> Methylester einer C<sub>12/18</sub>-Fettsäure, ethoxyliert mit 10 Mol Ethylenoxid (EO)<sup>2</sup> Alkylpolyglucosid mit 8 und 10-C-Atomen im Alkylrest; DP = 1,6<sup>3</sup> Natriumsalz eines C<sub>12/14</sub>-Alkoholsulfats, ethoxyliert mit 2 Mol EO<sup>4</sup> Natriumsalz eines C<sub>12/14</sub>-Alkoholsulfats

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

1. Gelförmige Reinigungsmittel für Spültoiletten enthaltend Verdicker und Tenside, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Tensid alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I),



in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest, AlkO für CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, CHCH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O und/oder CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O, n für Zahlen von 1 bis 20 und R<sup>2</sup> für einen aliphatischen Alkylrest steht, enthalten sind.

2. Gelförmige Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, in der R<sup>1</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, AlkO für einen CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Rest, n durchschnittlich für Zahlen von 5 bis 15 und R<sup>2</sup> für einen Methylrest steht.
3. Gelförmige Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkoxylierte Carbonsäureester der Formel (I) enthalten sind, die durch Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkylenoxiden in Gegenwart calciniertem Hydrotalcits hergestellt worden sind.
4. Gelförmige Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tenside in Mengen von 1 bis 65, vorzugsweise von 3 bis 40 Gew.%, enthalten sind.
5. Gelförmige Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Tenside Mischungen aus
- (a) 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% alkoxylierte Carbonsäureester,
  - (b) 0 bis 25, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Fettsäurepolyglycolestersulfate,
  - (c) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 45 Gew.-% Alkylsulfate und/oder Alkylethersulfate,

- (d) 0 bis 50, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside,
- (e) 0 bis 15, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-% Fettsäurealkanolamide und
- (f) 0 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% Alkoholethoxylate,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengen zu 100 Gew.-% - bezogen auf Detergenzmischung - ergänzen, enthalten sind.

6. Gelförmiges Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Verdicker Polysaccharide, vorzugsweise Xanthan Gum, enthalten.
7. Gelförmiges Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mittel eine Viskosität von 30 000 bis 150 000 mPas aufweisen.
8. Verwendung von alkoxylierten Carbonsäureestern als Tensid zur Herstellung von gelförmigen Reinigungsmitteln für Spültoiletten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08569

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C11D1/74 C11D17/00 C11D1/83 C11D1/825				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	WO 95 04803 A (HENKEL KGAA) 16 February 1995 (1995-02-16) claims examples 11,18 page 4, paragraph 1 page 6, paragraph 2 - paragraph 4 ---	1-5,8		
X A	WO 97 04061 A (YANKEE POLISH LUETH GMBH & CO) 6 February 1997 (1997-02-06) claims page 2, line 1 - line 31 page 5, line 5 -page 6, line 21 ---	1,4,5,8  2,7		
E	WO 00 02983 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 20 January 2000 (2000-01-20) claims examples 3-5 page 13, last paragraph ---	1-5,8		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier document but published on or after the international filing date                      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                      "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                      "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">7 March 2000</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">16/03/2000</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Neys, P</p>			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/08569

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 02 454 A (HENKEL KGAA) 1 August 1996 (1996-08-01) claims examples 1-9 page 3, line 11 - line 26 page 4, line 4 - line 20 -----	1-8
A	DE 197 15 872 A (HENKEL KGAA) 22 October 1998 (1998-10-22) cited in the application claims examples -----	1,4-8
P,A	DE 197 52 165 A (HENKEL KGAA) 27 May 1999 (1999-05-27) claims examples page 3, line 11 - line 21 page 4, line 39 - line 44 -----	1-8
A	WO 90 13533 A (HENKEL KGAA) 31 October 1990 (1990-10-31) claims -----	1,3
A	-& DE 39 14 131 A (HENKEL KGAA) 31 October 1990 (1990-10-31) cited in the application claims -----	1,3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08569

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9504803 A	16-02-1995	DE 4326112 A	09-02-1995
		DE 59402172 D	24-04-1997
		EP 0712436 A	22-05-1996
		ES 2099628 T	16-05-1997
		JP 9501195 T	04-02-1997
		US 5753606 A	19-05-1998
WO 9704061 A	06-02-1997	DE 19525604 A	23-01-1997
		EP 0781321 A	02-07-1997
		JP 10509209 T	08-09-1998
		PL 319089 A	21-07-1997
		US 5877135 A	02-03-1999
WO 0002983 A	20-01-2000	DE 19830267 A	13-01-2000
DE 19502454 A	01-08-1996	DE 59602436 D	19-08-1999
		WO 9623049 A	01-08-1996
		EP 0805846 A	12-11-1997
		ES 2135204 T	16-10-1999
DE 19715872 A	22-10-1998	WO 9846712 A	22-10-1998
		EP 0975721 A	02-02-2000
DE 19752165 A	27-05-1999	WO 9927051 A	03-06-1999
WO 9013533 A	15-11-1990	DE 3914131 A	31-10-1990
		AU 5422690 A	29-11-1990
		CA 2053900 A	29-10-1990
		DE 59007350 D	03-11-1994
		EP 0474644 A	18-03-1992
		JP 2636079 B	30-07-1997
		JP 4505449 T	24-09-1992
		PT 93911 A	20-11-1990
		ZA 9003256 A	30-01-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08569

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>		
IPK 7	C11D1/74	C11D17/00 C11D1/83 C11D1/825
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 7 C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 04803 A (HENKEL KGAA) 16. Februar 1995 (1995-02-16) Ansprüche Beispiele 11,18 Seite 4, Absatz 1 Seite 6, Absatz 2 - Absatz 4	1-5,8
X	WO 97 04061 A (YANKEE POLISH LUETH GMBH & CO ) 6. Februar 1997 (1997-02-06)	1,4,5,8
A	Ansprüche Seite 2, Zeile 1 - Zeile 31 Seite 5, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 21	2,7
E	WO 00 02983 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Ansprüche Beispiele 3-5 Seite 13, letzter Absatz	1-5,8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)		"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche		Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
7. März 2000		16/03/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Neys, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 02 454 A (HENKEL KGAA) 1. August 1996 (1996-08-01) Ansprüche Beispiele 1-9 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 26 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 20 ---	1-8
A	DE 197 15 872 A (HENKEL KGAA) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele ---	1,4-8
P,A	DE 197 52 165 A (HENKEL KGAA) 27. Mai 1999 (1999-05-27) Ansprüche Beispiele Seite 3, Zeile 11 - Zeile 21 Seite 4, Zeile 39 - Zeile 44 ---	1-8
A	WO 90 13533 A (HENKEL KGAA) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) Ansprüche	1,3
A	-& DE 39 14 131 A (HENKEL KGAA) 31. Oktober 1990 (1990-10-31) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	1,3

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08569

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9504803 A	16-02-1995	DE 4326112 A	09-02-1995
		DE 59402172 D	24-04-1997
		EP 0712436 A	22-05-1996
		ES 2099628 T	16-05-1997
		JP 9501195 T	04-02-1997
		US 5753606 A	19-05-1998
WO 9704061 A	06-02-1997	DE 19525604 A	23-01-1997
		EP 0781321 A	02-07-1997
		JP 10509209 T	08-09-1998
		PL 319089 A	21-07-1997
		US 5877135 A	02-03-1999
WO 0002983 A	20-01-2000	DE 19830267 A	13-01-2000
DE 19502454 A	01-08-1996	DE 59602436 D	19-08-1999
		WO 9623049 A	01-08-1996
		EP 0805846 A	12-11-1997
		ES 2135204 T	16-10-1999
DE 19715872 A	22-10-1998	WO 9846712 A	22-10-1998
		EP 0975721 A	02-02-2000
DE 19752165 A	27-05-1999	WO 9927051 A	03-06-1999
WO 9013533 A	15-11-1990	DE 3914131 A	31-10-1990
		AU 5422690 A	29-11-1990
		CA 2053900 A	29-10-1990
		DE 59007350 D	03-11-1994
		EP 0474644 A	18-03-1992
		JP 2636079 B	30-07-1997
		JP 4505449 T	24-09-1992
		PT 93911 A	20-11-1990
		ZA 9003256 A	30-01-1991