



(11) **EP 2 245 131 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
10.07.2019 Patentblatt 2019/28
- (45) Hinweis auf die Patenterteilung:
06.07.2016 Patentblatt 2016/27
- (21) Anmeldenummer: **09714574.2**
- (22) Anmeldetag: **15.01.2009**
- (51) Int Cl.:
C11D 3/50 (2006.01) **C11D 1/83** (2006.01)
C11D 1/22 (2006.01) **C11D 1/04** (2006.01)
C11D 10/04 (2006.01)
- (86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2009/050419
- (87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2009/106378 (03.09.2009 Gazette 2009/36)

(54) **NIEDRIGKONZENTRIERTES, FLÜSSIGES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT PARFÜM**
LOW-CONCENTRATION LIQUID DETERGENTS OR CLEANERS CONTAINING PERFUME
AGENT LAVANT OU NETTOYANT PARFUMÉ LIQUIDE FAIBLEMENT CONCENTRÉ

- (84) Benannte Vertragsstaaten:
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 SE SI SK TR
- (30) Priorität: **29.02.2008 DE 102008012061**
- (43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.11.2010 Patentblatt 2010/44
- (73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)
- (72) Erfinder:
• **VÖLKEL, Theodor**
40699 Erkrath (DE)
• **HÖLSKEN, Sören**
40589 Düsseldorf (DE)
• **GUCKENBIEHL, Bernhard**
50769 Köln (DE)
- (56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 623 671 EP-A1- 0 525 893
WO-A-00/18898 WO-A-01/00776
WO-A-02/16537 WO-A-98/47995
WO-A-99/06507 WO-A-2006/109242
WO-A1-2009/106378 WO-A2-2008/151273
US-A- 5 076 954 US-A- 5 391 316
US-A- 5 731 281 US-A- 5 952 281
US-A- 6 004 920 US-A- 6 071 873
US-A- 6 090 762 US-A1- 2003 109 396
US-A1- 2004 033 924 US-B1- 6 225 277
- Bemerkungen:
Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 245 131 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein flüssiges Waschmittel, enthaltend eine Tensidmischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden und ein Parfüm. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des Waschmittels sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Bei der Zielsetzung kostengünstigere, flüssige Waschmittel bei gleicher oder gar verbesserter Leistung herzustellen, wird insbesondere versucht, die Tensidmenge zu reduzieren und/oder die Tensidart zu variieren.

[0003] Jedoch hat sich gezeigt, dass sich bei flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit geringem Tensidgehalt, das heißt einem Tensidgehalt von maximal 25 Gew.-%, die Einarbeitung höherer Parfümmengen, das heißt Mengen ab 0,4 Gew.-%, schwierig gestaltet. So treten Probleme bezüglich der Lagerstabilität auf, die sich insbesondere bei der Lagerung bei niedrigen Temperaturen, das heißt Temperaturen zwischen 0 und 10 °C, zeigen. Vermutlich reicht die geringe Tensidmenge nicht mehr aus, um insbesondere die hydrophoben Bestandteile des Parfümöls stabil zu dispergieren.

[0004] WO01/00776 offenbart ein flüssiges Waschmittel enthaltend Parfümöl und ein Tensidsystem aus nichtionischen und anionischen Tenside, wobei das Verhältnis der nichtionischen zu den anionischen Tensiden mindestens 0.75:1 sowie das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl zwischen 5:1 und 30:1 beträgt. Die Beispiele aus D1 enthalten Alkylsulfonate und Seife als anionisches Tensid.

[0005] Es ist eine Aufgabe der Erfindung ein niedrigkonzentriertes, Parfümöl-haltiges, flüssiges Waschmittel bereitzustellen, welches unter den verschiedensten klimatischen Bedingungen lagerstabil ist und keiner Phasentrennung unterliegt.

[0006] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein flüssiges Waschmittel, enthaltend ein Parfümöl und 5 bis 18 Gew.-% einer Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei das anionische Tensid ein Alkylbenzolsulfonat und eine Seife enthält und wobei die Menge an Alkylbenzolsulfonat mehr als 3,2 Gew.-%, die Menge an Parfümöl 0,4 bis 1,5 Gew.-%, das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu den anionischen Tensiden mindestens 0,75 : 1 sowie das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl zwischen 5 : 1 und 30 : 1 beträgt.

[0007] Dabei ist es vorteilhaft, wenn das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl zwischen 5 : 1 und 15 : 1 und mehr bevorzugt zwischen 5 : 1 und 10 : 1 beträgt.

[0008] Aus anwendungstechnischer Sicht enthalten flüssige Waschmittel vorzugsweise eine Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden. So sind nichtionische Tenside insbesondere bei Fett-haltigen Verschmutzungen wirksam. Anionische Tenside werden aufgrund ihrer guten Wasserlöslichkeit und ihres hohen Waschvermögens bei niedrigen Temperaturen eingesetzt. Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass in ein lagerstabiles, niedrigkonzentriertes, flüssiges Waschmittel hohe Gehalte an Parfümöl eingearbeitet werden können, wenn die nichtionischen Tenside mindestens zu 75 % der Gewichtsmenge an anionischen Tensiden, also mindestens im Verhältnis 0,75 : 1, vorhanden sind. Das erhaltene Waschmittel ist bei verschiedenen klimatischen Bedingungen und insbesondere bei niedrigen Lagertemperaturen lagerstabil.

[0009] Es ist bevorzugt, dass die Menge an der Tensidmischung 8 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, beträgt.

[0010] Aus Kostengründen und auch aus ökologischer Sicht ist es vorteilhaft, die Gesamtmenge an Tensiden so gering wie möglich zu halten.

[0011] Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu den anionischen Tensiden zwischen 0,75 : 1 und 5 : 1, vorzugsweise zwischen 0,75 : 1 und 3 : 1 beträgt.

[0012] Es hat sich gezeigt, dass bei diesem Verhältnis der nichtionischen Tenside zu den anionischen Tensiden eine optimale Stabilisierung des Parfümöls bei guter Waschleistung erfolgt.

[0013] Die anionischen Tenside verleihen einem erfindungsgemäßen flüssigen Waschmittel, enthaltend eine Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, eine gute Reinigungsleistung an Fett-haltigen Verschmutzungen.

[0014] Das anionische Tensid enthält ein Alkylbenzolsulfonat und eine Seife, und die Menge an Alkylbenzolsulfonat beträgt mehr als 3,2 Gew.-%.

[0015] Alkylbenzolsulfonate werden aufgrund ihres Waschvermögens bevorzugt in den erfindungsgemäßen Waschmitteln eingesetzt. Allerdings hat sich gezeigt, dass das Waschmittel bevorzugt mehr als 3,2 Gew.-% an diesen anionischen Tensiden enthält, um eine ausreichend gute Reinigungsleistung, insbesondere an Fett-haltigen Verfleckungen des flüssigen Waschmittels zu erzielen.

[0016] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Waschmittel 2 bis 12 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% eines Polyols, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, welches aus der Gruppe bestehend aus Glycerin, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol und Mischungen daraus ausgewählt ist. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel Glycerin.

[0017] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Waschmittel, die bestimmte Mengen an Polyol enthalten stabiler sind als Waschmittel mit anderen, nicht Polyol-haltigen Lösungsmitteln. Dabei wird neben der Lagerstabilität, insbeson-

dere bei niedrigen Lagertemperaturen, auch die chemische Stabilität der Inhaltsstoffe, insbesondere der Enzyme, erhöht.

[0018] Ferner ist es bevorzugt, dass die Menge an Parfümöl 0,7 bis 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, beträgt.

[0019] Da viele Verbraucher ein Waschmittels aufgrund seines Duftes, aber insbesondere aufgrund des Duftes, welches es damit gewaschenen Textilien vermittelt, kaufen, ist es wünschenswert möglichst hohe Mengen an Parfümöl in das niedrigkonzentrierte, flüssige Waschmittel einzubringen. Allerdings werden zu hohe Parfümölmengen auch vom Verwender negativ als "Überparfümierung" empfunden, so dass sich der Bereich von 0,4 bis 1,5 Gew.-% und insbesondere von 0,7 bis 1,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, als optimaler Bereich herausgestellt hat.

[0020] Es ist weiterhin bevorzugt, dass das Parfümöl mindestens 15 Gew.-% an Riechstoffen mit einem Siedepunkt über 250 °C und einem logP-Wert von $\geq 3,0$ enthält.

[0021] Derartige Parfümöle können auch als "hydrophobe Parfümöle" bezeichnet werden und weisen auf Textilien insbesondere eine bessere Duftwirkung im Hinblick auf Gefallen, Intensität und Dauerhaftigkeit des Duftindrucks auf.

[0022] Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen Waschmittels zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächegebilden.

[0023] In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Waschmittels, enthaltend ein Parfümöl und eine Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei dem Mittel die nichtionischen Tenside mindestens im Verhältnis 0,75 : 1 zu den anionischen Tensiden sowie im Verhältnis zwischen 5 : 1 und 30 : 1 zu dem Parfümöl zugesetzt werden.

[0024] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu den anionischen Tensiden mindestens 0,75 : 1 beträgt, in einer Menge bis zu 25 Gew.-% zur Verbesserung der Lagerstabilität von einem flüssigen Waschmittel, welches ein Parfümöl umfasst, bei der Lagerung in bestimmten Temperaturbereichen, mit der Maßgabe, dass das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl zwischen 5 : 1 und 30 : 1 beträgt. Die Stabilisierung tritt insbesondere bei Lagerung in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 10 °C, bei Lagerung in einem Temperaturbereich von 10 °C bis 25 °C bei Lagerung in einem Temperaturbereich von 25 °C und 40 °C auf.

[0025] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Tensidmischung können flüssige Waschmittel mit hohen Parfümgehalten erhalten werden, welche unter den verschiedensten klimatischen Bedingungen lagerstabil sind. Insbesondere wird die Lagerstabilität der flüssigen Waschmittel in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 10 °C verbessert.

[0026] Im Folgenden soll die Erfindung, unter anderem anhand von Beispielen, detaillierter beschrieben werden.

[0027] Das Waschmittel enthält 5 bis 18 Gew.-% einer Tensidmischung aus anionischen und nichtionischen Tensiden.

[0028] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte; insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymeren mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich.

[0029] Geeignet ist ferner auch eine Mischung aus einem verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C₁₆₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO.

[0030] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglucoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glycosideinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Alkylglucoside sind bekannte, milde Tenside.

[0031] Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombi-

nation mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

[0032] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide.

[0033] Aus leistungstechnischer Sicht und im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit wird besonders bevorzugt ein linearer, ethoxylierte mit 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt.

[0034] Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in dem Waschmittel bevorzugt 2 bis 12,5 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Waschmittel.

[0035] Neben dem/den nichtionischen Tensid(en) enthält die Tensidmischung des Waschmittels zwingend auch ein anionisches Tensid. Das anionische Tensid enthält ein Alkylbenzolsulfonat und eine Seife.

[0036] Seifen 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.

[0037] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Ein weiteres bevorzugtes Gegenion für anionische Tenside ist Cholin.

[0038] In der Erfindung bevorzugt einsetzbare Alkylbenzolsulfonate sind insbesondere bevorzugt C9-13-Alkylbenzolsulfonate.

[0039] Zur Gewährleistung einer guten Waschleistung an einer Vielzahl an Verfleckungen, enthält das erfindungsgemäße Waschmittel mehr als 3,2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, an Alkylbenzolsulfonaten.

[0040] Der Gehalt eines Waschmittels an anionischen Tensiden kann bis zu 14 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel, betragen. Der Gehalt eines Waschmittels an anionischen Tensiden liegt aber vorzugsweise unter 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

[0041] Neben der Tensidmischung enthält das Waschmittel ein Parfümöl. Das Parfümöl ist in einer Menge von 0,4 bis 1,5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,7 bis 1,3 Gew.-% vorhanden.

[0042] Außerdem beträgt das Verhältnis des Parfümöls zu den der nichtionischen Tenside zwischen 1 : 5 und 1 : 30, vorzugsweise 1 : 5 und 1 : 15 und mehr bevorzugt zwischen 1 : 5 und 1 : 10.

[0043] Ein Fachmann auf dem Gebiet der Waschmittel ist in der Lage, in den angegebenen Bereichen für das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu anionischen Tenside, das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl sowie dem Gesamttensidgehalt die erfindungsgemäßen Kombinationen zu erkennen bzw. die einzelnen Inhaltsstoffe (nichtionisches Tensid, anionisches Tensid und Parfümöl) erfindungsgemäß zu kombinieren, um zum Gegenstand der Erfindung, niedrigkonzentrierte Waschmittel mit relativ hohem Parfümgehalt, welche bei den verschiedensten Lagerbedingungen stabil sind, zu gelangen. Der Begriff "relativ" bezieht in diesem Zusammenhang nicht auf die absolute Menge an Parfüm, die im gesamten Waschmittel vorhanden ist, sondern die Menge an Parfüm, die (relativ) im Verhältnis zur Gesamttensidmenge vorhanden ist.

[0044] Als Parfümöle können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Parfümöl zu mindestens 15 Gew.-% Riechstoffe mit einem Siedepunkt über 250°C und einem logP-Wert von $\geq 3,0$. Es hat sich gezeigt, dass erfindungsgemäße niedrigkonzentrierte Waschmittel, welche Parfümöle mit einer solchen Mindestmenge an Riechstoffen mit einem Siedepunkt über 250°C und einem logP-Wert von $\geq 3,0$ enthalten, besonders vorteilhafte Duftigenschaften aufweisen. Beispielsweise kann ein noch länger anhaltender Dufteindruck auf der Wäsche erzielt werden. Ebenso kann das Aufziehverhalten der Riechstoffe im Trockner auf die Wäsche noch weiter verbessert werden, so dass die Wäsche noch länger und noch intensiver riecht.

[0046] Der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient eines Duftstoff-Bestandteils ist das Verhältnis zwischen seiner Gleichgewichtskonzentration in Octanol und in Wasser. Da die Verteilungskoeffizienten der Duftstoffbestandteile oft hohe Werte haben, zum Beispiel 1000 oder höher, werden sie zweckmäßiger in der Form ihres Logarithmus zur Basis 10 angegeben, man spricht dann vom so genannten log-P-Wert. Bevorzugte Riechstoffe dieser Erfindung weisen einen logP von $\geq 3,0$ oder höher auf, zum Beispiel von $\geq 3,1$, vorzugsweise $\geq 3,2$ und insbesondere $\geq 3,3$.

[0047] Der logP-Wert zahlreicher Riechstoffe ist dokumentiert; zum Beispiel enthält die Pomona92-Datenbank, verfügbar von Daylight Chemical Information Systems, Inc., (Daylight CIS), Irvine, Kalifornien, zahlreiche logP-Werte, zusammen mit Zitaten zur Originalliteratur. Jedoch werden die logP-Werte am zweckmäßigsten durch das "CLOGP"-Programm, das auch von Daylight CIS verfügbar ist, berechnet. Dieses Programm führt auch die experimentellen logP-Werte auf, wenn sie in der Pomona92-Datenbank verfügbar sind. Der "errechnete logP" (ClogP-Wert) wird durch die

Fragmentannäherung nach Harsch und Leo (siehe A. Leo, in Comprehensive Medicinal Chemistry, Bd. 4, C. Harsch, P. G. Sammens, J. B. Taylor und C. A. Ransden, Hrsg., S. 295, Pergamon Press, 1990, hierin durch den Bezug eingeschlossen). Die Fragmentannäherung basiert auf der chemischen Struktur jedes der Duftstoffbestandteile und berücksichtigt die Zahlen und Typen von Atomen, die Atombindungsfähigkeit und die chemische Bindung. Die ClogP-Werte, welches die zuverlässigsten und am verbreitesten verwendeten Schätzwerte für diese physikochemische Eigenschaft sind, werden im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise an Stelle der experimentellen logP-Werte bei der Auswahl der Duftstoffbestandteile verwendet, die in der vorliegenden Erfindung nützlich sind.

[0048] Die Siedepunkte zahlreicher Riechstoffe sind zum Beispiel in "Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)", S. Arctander, 1969 veröffentlicht durch den Autor, angegeben.

[0049] Andere Siedepunktswerte können zum Beispiel von verschiedenen, bekannten Chemiehandbüchern und Datenbanken erhalten werden. Wenn ein Siedepunkt nur bei einem unterschiedlichen Druck angegeben ist, in der Regel einem niedrigeren Druck als dem Normaldruck von 760 mm Hg, kann der Siedepunkt bei Normaldruck ungefähr mit Hilfe der Siedepunkt-Druck-Nomographen, wie die in "The Chemist's Companion", A. J. Gordon und R. A. Ford, John Wiley & Sons Publishers, 1972, S. 30-36, angegebenen, geschätzt werden. Wo anwendbar, können die Siedepunktswerte auch durch Computerprogramme errechnet werden, basierend auf den Molekülstrukturdaten, wie jenen, die beschrieben sind in "Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Pyrans and Pynoles", D. T. Starton et al., J. Chem. Inf. Comput. Sci., 32 (1992), SS. 306-316, "Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Furans, Tetrahydrofurans, and Thiophenes" (Computergestützte Vorhersage der normalen Siedepunkte von Furanen, Tetrahydrofuranen und Thiophenen), D. T. Starton et al., J. Chem. Inf. Comput. Sci., 31 (1992), SS. 301-310, und den darin zitierten Referenzen, und "Predicting Physical Properties from Molecular Structure", R. Murugan et al., Chemtech. Juni 1994, S. 17-23.

[0050] Im Folgenden werden in Tabelle 1 einige Riechstoffe beispielhaft aufgeführt, welche die Kriterien Siedepunkt > 250°C und ClogP ≥ 3 erfüllen.

Tabelle 1: Beispiele für Riechstoffe

Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt > 250 °C und einem ClogP ≥ 3,0	Ungefäher Siedepunkt (°C)	ClogP
Allylcyclohexanpropionat	267	3,935
Ambrettolid	300	6,261
Amylbenzoat	262	3,417
Amylcinnamat	310	3,771
Amylzimtaldehyd	285	4,324
Amylzimtaldehyddimethylacetal	300	4,033
iso-Amylsalicylat	277	4,601
Aurantiol	450	4,216
Benzophenon	306	3,120
Benzylsalicylat	300	4,383
para-tert-Butylcyclohexylacetat	>250	4,019
iso-Butylchinolin	252	4,193
beta-Caryophyllen	256	6,333
Cardinen	275	7,346
Cedrol	291	4,530
Cedrylacetat	303	5,436
Cedrylformiat	>250	5,070
Cinnamylcinnamat	370	5,480
Cyclohexylsalicylat	304	5,265
Cyclamenaldehyd	270	3,680
Dihydroisojasmonat	>300	3,009

EP 2 245 131 B2

(fortgesetzt)

	Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt > 250 °C und einem ClogP ≥ 3,0	Ungefäher Siedepunkt (°C)	ClogP
5	Diphenylmethan	262	4,059
	Diphenyloxid	252	4,240
	Dodecanlacton	258	4,359
	iso E super	>250	3,455
10	Ethylbrassylat	3321	4,554
	Ethylmethylphenylglycidat	260	3,165
	Ethylundecylenat	264	4,888
15	Exaltolid	280	5,346
	Galaxolid	>250	5,482
	Geranylanthranilat	312	4,216
	Geranylphenylacetat	>250	5,233
20	Hexadecanolid	294	6,805
	Hexenylsalicylat	271	4,716
	Hexylzimtaldehyd	305	5,473
25	Hexylsalicylat	290	5,260
	alpha-Iron	250	3,820
	Lilial (p-t-bucinal)	258	3,858
	Linalylbenzoat	263	5,233
30	2-Methoxynaphthalin	274	3,235
	Methyl Dihydrojasmon	>300	4,843
	gamma-n-Methylionen	252	4,309
35	Moschus-Indanon	>250	5,458
	Moschus-Keton	FP = 137°C	3,014
	Moschus-Tibetin	FP = 136°C	3,831
	Myristicin	276	3,200
40	Oxahexadecanolid-10	>300	4,336
	Oxahexadecanolid-11	FP = 35°C	4,336
	Patchoulialkohol	285	4,530
45	Phantolid	288	5,977
	Phenylethylbenzoat	300	4,058
	Phenylethylphenylacetat	325	3,767
	Phenylheptanol	261	3,478
50	Phenylhexanol	258	3,299
	alpha-Santalol	301	3,800
	Thibetolid	280	6,246
55	delta-Undecalacton	290	3,830
	gamma-Undecalacton	297	4,140
	Vetiverlyacetat	285	4,882

EP 2 245 131 B2

(fortgesetzt)

Duftstoffbestandteile mit einem Siedepunkt > 250 °C und einem ClogP ≥ 3,0	Ungefährer Siedepunkt (°C)	ClogP
Yara-yara	274	3,235
FP steht für den Schmelzpunkt; diese Bestandteile haben einen Siedepunkt von höher als 250°C.		

[0051] Diese Tabelle gibt eine hinreichende Anzahl nicht einschränkender Beispiele für Riechstoffe, welche im Rahmen dieser Erfindung bevorzugt einsetzbar sind. Die Parfümöle der erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten vorzugsweise mindestens 3 unterschiedliche Riechstoffe, stärker bevorzugt mindestens 4 unterschiedliche Riechstoffe, und noch weiter bevorzugt mindestens 5 unterschiedliche Riechstoffe.

[0052] Zusätzlich zu den Tensiden und dem Parfümöl kann das Waschmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Waschmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

[0053] Als Gerüststoffe, die in dem Waschmittel enthalten sein können, sind beispielsweise Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Phosphate oder Carbonate zu nennen.

[0054] Aus Gründen der Ästhetik werden allerdings bevorzugt lösliche, organische Gerüststoffe in den flüssigen Waschmitteln eingesetzt.

[0055] Organische Gerüststoffe, welche in dem Waschmittel 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, Nitrioltriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0056] Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Werts von Waschmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0057] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure.

[0058] Geeignet sind weiterhin copolymer Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten.

[0059] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

[0060] Citronensäure, beziehungsweise deren Salze, werden bevorzugt als lösliche, organische Gerüststoffe in den flüssigen Waschmitteln eingesetzt.

[0061] Das flüssige Waschmittel kann auch ein Enzym oder eine Mischung aus Enzymen enthalten. Geeignet sind insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, (Poly)-Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen, Hemicellulase, Cutinasen, β-Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Mannanasen, Perhydrolasen, Oxireduktasen und/oder Laccasen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Proteasen, Amylasen, Lipasen, Cellulasen, Mannanasen, Laccasen, Tannanasen und Esterasen/Polyesterasen sowie Mischungen aus zwei oder mehr dieser Enzyme eingesetzt.

[0062] Die Menge an Enzym bzw. an den Enzymen beträgt bezogen auf das gesamte Mittel 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 3 Gew.-%. Die Enzyme werden bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0063] Zur Stabilisierung der Enzyme können die erfindungsgemäßen Waschmittel Stabilisierungsmittel wie Borsäure bzw. Borate, Borsäure-Derivate oder Aminoalkohole enthalten.

[0064] Als Elektrolyte aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze

eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Der Anteil an Elektrolyten in dem Waschmittel beträgt üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0065] Nichtwässrige Lösungsmittel, die dem Waschmittel eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glycoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Es können Lösungsmittel eingesetzt werden, die aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glycol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglycol, Propyl- oder Butyldiglycol, Hexylenglycol, Ethylenglycolmethylether, Ethylenglycoethylether, Ethylenglycolpropylether, Ethylenglycolmono-n-butylether, Diethylenglycolmethylether, Diethylenglycoethylether, Propylenglycolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglycolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglycolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglycol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glycol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel ausgewählt sind. Nichtwässrige Lösungsmittel können in dem Waschmittel in Mengen zwischen 0,5 und 25 Gew.-%, bevorzugt aber unter 20 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 15 Gew.-% eingesetzt werden.

[0066] Es ist allerdings bevorzugt, dass das Waschmittel bestimmte Mengen an einem Polyol als nicht-wässriges Lösungsmittel enthält. Es ist bevorzugt, dass das Waschmittel 2 bis 10 Gew.-% eines Polyols enthält. Das Polyol kann Glycerin, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Ethylenglycol, Diethylenglycol und/oder Dipropylenglycol umfassen. Insbesondere bevorzugt enthält das Waschmittel Glycerin.

[0067] Um den pH-Wert des Waschmittels in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes verbietet. Der pH-Wert des Waschmittels liegt bevorzugt zwischen 4 und 10, bevorzugt zwischen 6,5 und 9 und am meisten bevorzugt zwischen 7 und 8,8.

[0068] Die flüssigen Waschmittel weisen bevorzugt Viskositäten im Bereich von 200 bis 5000 mPas auf, wobei Werte zwischen 300 und 2000 mPas und insbesondere 400 und 1000 mPas besonders bevorzugt sind. Die Bestimmung der Viskosität erfolgte mit einem Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3.

[0069] Um den ästhetischen Eindruck des Waschmittels zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

[0070] Als Schauminhibitoren, die in den Waschmitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonverbindungen, insbesondere Silikonöle, in Betracht, die gegebenenfalls als Emulsionen vorliegen.

[0071] Geeignete Soil-Release-Polymere, die auch als "Antiredepositionsmittel" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Geeignete Derivate umfassen die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

[0072] Optische Aufheller (so genannte "Weißtöner") können den Waschmitteln zugesetzt werden, um Vergraunungen und Vergilbungen der behandelten textilen Flächengebilde zu beseitigen. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclusubstituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0% und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Waschmittel, eingesetzt.

[0073] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Bevorzugt werden dazu Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, eingesetzt.

[0074] Um während des Waschens von gefärbten Textilien die Farbstoffablösung und/oder die Farbstoffübertragung auf andere Textilien wirksam zu unterdrücken, kann das Waschmittel einen Farbstoffübertragungsinhibitor enthalten. Es ist bevorzugt, dass der Farbstoffübertragungsinhibitor ein Polymer oder Copolymer von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol ist. Als Farbstoffübertragungsinhibitor geeignete Polymere umfassen Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiumchlorid sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI) oder Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) als Farbstoffübertragungsinhibitor eingesetzt. Polyvinylpyrrolidone (PVP) sind beispielsweise kommerziell von ISP Chemicals als PVP K 15, PVP K 30, PVP K 60 oder PVP K 90 oder von der BASF als Sokalan® HP 50 oder Sokalan® HP 53 erhältlich. PVP/PVI-Copolymere sind beispielsweise kommerziell von der BASF unter der Bezeichnung Sokalan® HP 56 erhältlich.

[0075] Die Menge an Farbstoffübertragungsinhibitor bezogen auf die Gesamtmenge des Waschmittels liegt bevorzugt von

EP 2 245 131 B2

0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-% und mehr bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

[0076] Alternativ können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt werden. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich die oben genannten polymeren Farbübertragungsinhibitoren eingesetzt werden können.

[0077] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können Konservierungsmittel enthalten, wobei vorzugsweise nur solche eingesetzt werden, die kein oder nur ein geringes hautsensibilisierendes Potential besitzen. Beispiele sind Sorbinsäure und seine Salze, Benzoesäure und seine Salze, Salicylsäure und seine Salze, Phenoxyethanol, Ameisensäure und seine Salze, 3-Iodo-2-propynylbutylcarbamate, Natrium N-(hydroxymethyl)glycinat, Biphenyl-2-ol sowie Mischungen davon. Weitere geeignete Konservierungsmittel stellen Isothiazolone, Mischungen von Isothiazolonen und Mischungen von Isothiazolonen mit anderen Verbindungen, beispielsweise Tetramethylglycoluril, dar.

[0078] Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure-Trinatriumsalz (MGDA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

[0079] Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in dem Waschmittel in Mengen von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 1,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden. Alternative Komplexbildner, die in dem Waschmittel eingesetzt werden können sind Iminodisuccinate (IDS) oder Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS).

[0080] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können zum Waschen von textilen Flächengebilden verwendet werden.

[0081] Die Herstellung des Waschmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren. So können beispielsweise die Bestandteile der Waschmittel einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, die sauren Komponenten, falls jeweils vorhanden, wie beispielsweise die Alkylbenzolsulfonate, Citronensäure, Borsäure, Phosphonsäure, die Fettalkoholethersulfate, usw., und die nichtionischen Tenside zweckmäßigerweise vorgelegt werden. Die nicht-wässrigen Lösungsmittel, falls vorhanden, werden vorzugsweise auch zu diesem Zeitpunkt zugegeben, die Zugabe kann aber auch zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Anschließend wird, falls vorhanden, die Fettsäure zugegeben und es erfolgt die Verseifung des Fettsäureanteils bei 50 bis 60 °C. Dann werden die weiteren Bestandteile vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt. Entscheidend ist allerdings, dass die zugesetzte Aktivstoffmenge an nichtionischen Tensiden mindestens gleich der zugesetzten Aktivstoffmenge der anionischen Tenside ist und dass die Menge an Parfümölen, die zugesetzt wird, zwischen 0,5 und 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Waschmittel, liegt.

[0082] In der folgenden Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen von drei Vergleichsrezepturen V1 und V2 sowie die Zusammensetzungen von drei erfindungsgemäßen Waschmitteln E1 - E4 gezeigt (alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf das Mittel, angegeben):

Tabelle 2: Zusammensetzung der Waschmittel V1 und V2 und E1 bis E4 (Angabe in Gew.-%)

	V1	V2	E1	E2	E3	E4
C ₁₂₋₁₃ -Fettalkohol mit 7 EO	5,2	5,5	6,4	6,4	6,8	7,2
Lineares C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)	6,85	6,42	6,42	5,35	4,82	4,28
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure (Na-Salz)	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98	1,98
Citronensäure (Na-Salz)	1	1	1	1	1	1
Phosphonsäure	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Borsäure (Na-Salz)	1	1	1	1	1	1
Polyacrylat-Verdicker	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Optischer Aufheller	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Glycerin	3	3	3	3	3	3
Ethanol	1	1	1	1	1	1
Silikon-Entschäumer	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

EP 2 245 131 B2

(fortgesetzt)

	V1	V2	E1	E2	E3	E4
5 Enzyme (Protease & Amylase)	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Parfum A	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Farbstoff, Konservierungsmittel	+	+	+	+	+	+
10 Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Verhältnis Niotensid zu Aniontensid	0,58: 1	0,65: 1	0,76: 1	0,87: 1	1 : 1	1,15: 1

[0083] Die erhaltenen Waschmittel V1 - V2 und E1 - E4 wurden Lagertests, die unterschiedliche klimatische Bedingungen simulieren, unterworfen.

15 Tabelle 3: Visuelle Beurteilung der Waschmittel V1 - V3 und E1 - E4 nach Lagerung bei verschiedenen klimatischen Bedingungen.

	Woche	V1	V2	E1	E2	E3	E4
20 24 °C bis 40 °C	2	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK	OK	OK
25 24 °C bis 40 °C Beurteilung: RT	2	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK	OK	OK
30 10 °C bis 30 °C	2	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK	OK	OK
35 10 °C bis 30 °C Beurteilung: RT	2	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK	OK	OK
40 0 °C bis 10 °C	2	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	OK	OK
	4	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	OK	OK
	8	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	OK	OK
45 0 °C bis 10 °C Beurteilung: RT	2	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	OK	OK
	4	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	OK	OK
	8	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	OK	OK
50 OK: Ohne Befund AKZEPTABEL: Mittel weist leichte Inhomogenitäten auf, ist aber akzeptabel INSTABIL: Mittel ist nicht akzeptabel (starke Eintrübung, Aufrahmungen oder Phasentrennung) RT: Raumtemperatur; entspricht 20 °C.							

[0084] Die Lagerung der erfindungsgemäßen Waschmittel erfolgte bei den angegebenen Temperaturen, wobei die Temperaturen jeweils in einem definierten Zyklus innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs schwankten. Die Beurteilung erfolgte entweder bei Raumtemperatur oder bei der untersten Temperatur eines Temperaturbereichs.

55 **[0085]** Aus den Stabilitätstests wird deutlich, dass bei Einstellung des erfindungsgemäßen Verhältnisses von nichtionischen Tensiden zu anionischen Tensiden von mindestens 0,75 : 1 niedrigkonzentrierte (der Gesamttensidgehalt beträgt zwischen 13,87 Gew.-% in Beispiel E1 und 13,46 Gew.-% in Beispiel E4) Waschmitteln erhalten werden, die bei den verschiedensten klimatischen Bedingungen stabil sind. Zusätzlich wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen Waschmittel in der Lage sind, das Parfümöhl bei einem geringeren Gesamttensidgehalt lagerstabil und homogen zu

EP 2 245 131 B2

dispergieren.

[0086] In der folgenden Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen von zwei Vergleichsrezepturen V3 und V4 sowie zwei erfindungsgemäße Rezepturen E5 und E6 gezeigt (alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf das Mittel, angegeben):

5

Tabelle 4: Zusammensetzung der Waschmittel V3 und V4 sowie E5 und E6 (Angabe in Gew.-%)

10

15

20

25

30

	V3	V4	E5	E6
C ₁₂₋₁₈ -Fetalkohol mit 7 EO	5,2	5,2	6,4	6,4
Lin. C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)	6,85	6,85	5,35	5,35
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure (Na-Salz)	1,98	1,98	1,98	1,98
Citronensäure (Na-Salz)	1,2	1,2	1,2	1,2
Phosphonsäure	0,5	0,5	0,5	0,5
Borsäure (Na-Salz)	1,06	1,06	1,06	1,06
Polyacrylat-Verdicker	0,3	0,3	0,3	0,3
Optischer Aufheller	0,08	0,08	0,08	0,08
Glycerin	3	3	3	3
Ethanol	1	1	1	1
Silikon-Entschäumer	0,01	0,01	0,01	0,01
Enzyme (Protease & Amylase)	0,1	0,1	0,1	0,1
Parfüm B	0,8	1,0	0,8	1,0
Farbstoff, Konservierungsmittel	+	+	+	+
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Verhältnis Niotensid zu Aniontensid	0,59: 1	0,59 : 1	0,87: 1	0,87: 1

35

Tabelle 5: Visuelle Beurteilung der Waschmittel V3 und V4 sowie E5 und E6 nach Lagerung bei verschiedenen klimatischen Bedingungen.

40

45

50

55

	Woche	V3	V4	E5	E6
24 °C bis 40 °C	2	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK
24 °C bis 40 °C Beurteilung: RT	2	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK
10 °C bis 30 °C	2	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK
10 °C bis 30 °C Beurteilung: RT	2	OK	OK	OK	OK
	4	OK	OK	OK	OK
	8	OK	OK	OK	OK
0 °C bis 10 °C	2	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK

EP 2 245 131 B2

(fortgesetzt)

	Woche	V3	V4	E5	E6	
5	4	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	
	8	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	
10	0 °C bis 10 °C Beurteilung: RT	2	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK
	4	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	
	8	INSTABIL	INSTABIL	OK	OK	

[0087] Aus den Stabilitätstests wird deutlich, dass bei Einstellung des erfindungsgemäßen Verhältnisses von nichtionischen Tensiden zu anionischen Tensiden von mindestens 0,75 : 1 niedrigkonzentrierte (der Gesamttensidgehalt beträgt 13,73 Gew.-% in den Beispielen E5 und E6) Waschmitteln mit hohen Parfümölgelhalten erhalten werden, die bei den verschiedensten klimatischen Bedingungen lagerstabil sind.

[0088] In der folgenden Tabelle 6 sind die Zusammensetzungen von drei erfindungsgemäßen Rezepturen E7 bis E9 gezeigt (alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf das Mittel, angegeben):

Tabelle 6: Zusammensetzung der Waschmittel E7 bis E9 (Angabe in Gew.-%)

	E7	E8	E9
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	6,4	6,4	6,4
Lin. C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)	5,35	5,35	5,35
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure (Na-Salz)	1,98	1,98	1,98
Citronensäure (Na-Salz)	1,2	1,2	1,2
Phosphonsäure	0,5	0,5	0,5
Borsäure (Na-Salz)	1,06	1,06	1,06
Polyacrylat-Verdicker	0,3	0,3	0,3
Optischer Aufheller	0,08	0,08	0,08
Glycerin	3	3	3
Ethanol	1	1	1
Silikon-Entschäumer	0,01	0,01	0,01
Enzyme (Protease & Amylase)	0,1	0,1	0,1
Parfüm C	0,78	1,0	1,2
Farbstoff, Konservierungsmittel	+	+	+
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Verhältnis Niotensid zu Aniontensid	0,87: 1	0,87: 1	0,87: 1

[0089] Alle drei Zusammensetzungen waren bei den oben angegebenen sechs verschiedenen Lager- und Bestimmungsbedingungen 8 Wochen lang ohne Befund ("OK").

[0090] Die im Rahmen dieser Erfindung eingesetzten Parfümöle A bis C enthalten jeweils mindestens 15 Gew.-% Riechstoffe mit einem Siedepunkt über 250 °C und einem logP-Wert bzw. ClogP-Wert von $\geq 3,0$. Der Gehalt an diesen Riechstoffen in den jeweiligen Parfümölen A bis C steigt in der folgenden Reihenfolge an: Parfümöle A < Parfümöle B < Parfümöle C.

[0091] Bei Waschversuchen mit Waschmitteln, enthaltend eine Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu den anionischen Tensiden mindestens 0,75 : 1 beträgt, hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn die Waschmittel mehr als 3,2 Gew.-% eines Alkylbenzolsulfonats enthält.

EP 2 245 131 B2

Tabelle 7: Zusammensetzung der Waschmittel E10, E11 und V12 (Angabe in Gew.-%)

	E10	E11	V12
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	6,4	7,2	8,0
Lin. C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat (Na-Salz)	5,35	4,28	3,20
C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure (Na-Salz)	1,98	1,98	1,98
Citronensäure (Na-Salz)	1,2	1,2	1,2
Phosphonsäure	0,5	0,5	0,5
Borsäure (Na-Salz)	1,06	1,06	1,06
Polyacrylat-Verdicker	0,3	0,3	0,3
Optischer Aufheller	0,08	0,08	0,08
Glycerin	3	3	3
Ethanol	1	1	1
Silikon-Entschäumer	0,01	0,01	0,01
Enzyme (Protease & Amylase)	0,1	0,1	0,1
Parfüm C	0,78	1,0	1,2
Farbstoff, Konservierungsmittel	+	+	+
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100
Verhältnis Niotensid zu Anionensid	0,87: 1	1,15 : 1	1,54: 1

[0092] Alle drei Zusammensetzungen waren bei den oben angegebenen sechs verschiedenen Lager- und Bestimmungsbedingungen 8 Wochen lang ohne Befund ("OK").

[0093] Jedoch zeigte das Waschmittel V12 eine schlechtere Reinigungsleistung an Fett-haltigen Verfleckungen:

Tabelle 8: Vergleich der Reinigungsleistung des Waschmittels V12 mit den Waschmitteln E10 und E11.

Verfleckung	Im Vergleich zu E10	Im Vergleich zu E11
Lippenstift	- 4,1 %	- 5,4 %
Make Up	- 12,7 %	- 8,1 %
Motorenöl	- 2,1 %	- 0,9 %
Make Up	-12,7%	-8,1 %
Motorenöl	- 2,1 %	-0,9%

Patentansprüche

1. Flüssiges Waschmittel, enthaltend ein Parfümöl und 5 bis 18 Gew.-% einer Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei das anionische Tensid ein Alkylbenzolsulfonat und eine Seife enthält und wobei die Menge an Alkylbenzolsulfonat mehr als 3,2 Gew.-%, die Menge an Parfümöl 0,4 bis 1,5 Gew.-%, das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu den anionischen Tensiden mindestens 0,75 : 1 sowie das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl zwischen 5 : 1 und 30 : 1 beträgt.
2. Waschmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der nichtionischen Tenside zu dem Parfümöl zwischen 5 : 1 und 15 : 1 und mehr bevorzugt zwischen 5 : 1 und 10 : 1 beträgt.
3. Waschmittel gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an der Tensidmischung 8 bis 15 Gew.-% beträgt.
4. Waschmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der nichtionischen

EP 2 245 131 B2

Tenside zu den anionischen Tensiden zwischen 0,75 : 1 und 5 : 1, vorzugsweise zwischen 0,75 : 1 und 3 : 1 beträgt.

- 5 5. Waschmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Parfümöl 0,7 bis 1,3 Gew.-% beträgt.
6. Waschmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Parfümöl mindestens 15 Gew.-% Riechstoffe mit einem Siedepunkt über 250 °C und einem logP-Wert von $\geq 3,0$ enthält.
- 10 7. Verwendung des Waschmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Waschen von textilen Flächengebilden.
- 15 8. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Waschmittels, enthaltend ein Parfümöl und 5 bis 18 Gew.-% einer Tensidmischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden, wobei das anionische Tensid ein Alkylbenzolsulfonat und eine Seife enthält, die Menge an Alkylbenzolsulfonat mehr als 3,2 Gew.-% und die Menge an Parfümöl 0,4 bis 1,5 Gew.-% beträgt, und wobei dem Mittel die nichtionischen Tenside mindestens im Verhältnis 0,75 : 1 zu den anionischen Tensiden sowie im Verhältnis zwischen 5 : 1 und 30 : 1 zu dem Parfümöl zugesetzt werden.

Claims

- 20 1. A liquid washing agent containing a perfume oil and from 5 to 18 wt.% of a surfactant mixture consisting of non-ionic and anionic surfactants, wherein the anionic surfactant contains an alkylbenzene sulfonate and a soap, and wherein the amount of alkylbenzene sulfonate is more than 3.2 wt.%, the amount of perfume oil is from 0.4 to 1.5 wt.%, the ratio of the non-ionic surfactants to the anionic surfactants is at least 0.75:1 and the ratio of the non-ionic surfactants to the perfume oil is between 5:1 and 30:1.
- 25 2. The washing agent according to claim 1, **characterized in that** the ratio of the non-ionic surfactants to the perfume oil is between 5:1 and 15:1 and more preferably between 5:1 and 10:1.
- 30 3. The washing agent according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the amount of the surfactant mixture is from 8 to 15 wt.%.
4. The washing agent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the ratio of the non-ionic surfactants to the anionic surfactants is between 0.75:1 and 5:1, preferably between 0.75:1 and 3:1.
- 35 5. The washing agent according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** the amount of perfume oil is from 0.7 to 1.3 wt.%.
- 40 6. The washing agent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the perfume oil contains at least 15 wt.% of odorants having a boiling point of above 250 °C and a logP value of ≥ 3.0 .
7. The use of the washing agent according to one of claims 1 to 6 for the washing of textile fabrics.
- 45 8. A method for producing a liquid washing agent containing a perfume oil and from 5 to 18 wt.% of a surfactant mixture consisting of non-ionic and anionic surfactants, wherein the anionic surfactant contains an alkylbenzene sulfonate and a soap, the amount of alkylbenzene sulfonate is more than 3.2 wt.% and the amount of perfume oil is from 0.4 to 1.5 wt.%, and wherein the non-ionic surfactants are added to the agent at least in a ratio to the anionic surfactants of 0.75:1 and in a ratio to the perfume oil of between 5:1 and 30:1.

Revendications

- 50 1. Détergent liquide contenant une huile de parfum et 5 à 18 % d'un mélange tensioactif constitué d'agents tensioactifs non-ioniques et anioniques, dans lequel l'agent tensioactif anionique contient un alcoylbenzène sulfonate et un savon, et dans lequel la quantité d'alcoylbenzène sulfonate est supérieure à 3,2 % en poids, la quantité d'huile de parfum est de 0,4 à 1,5 % en poids, le rapport des agents tensioactifs non-ioniques aux agents tensioactifs anioniques est d'au moins 0,75: 1 et le rapport des agents tensioactifs non-ioniques à l'huile de parfum est compris entre 5:1 et 30: 1.

EP 2 245 131 B2

2. Détergent selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport des agents tensioactifs non-ioniques à l'huile de parfum est compris entre 5: 1 et 15:1 et plus préférablement entre 5:1 et 10:1.
- 5 3. Détergent selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la quantité du mélange d'agents tensioactifs est de 8 à 15 % en poids.
4. Détergent selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le rapport des agents tensioactifs non-ioniques aux agents tensioactifs anioniques est compris entre 0,75:1 et 5:1, de préférence entre 0,75: 1 et 3:1.
- 10 5. Détergent selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la quantité d'huile de parfum est de 0,7 à 1,3 % en poids.
6. Détergent selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'huile de parfum contient au moins 15 % en poids d'agents parfumants présentant un point d'ébullition supérieur à 250 °C et une valeur logP supérieure ou
15 égale à 3,0.
7. Utilisation du détergent selon l'une des revendications 1 à 6 pour le lavage des tissus textiles.
8. Procédé de fabrication d'un détergent liquide contenant une huile de parfum et 5 à 18 % en poids d'un mélange
20 tensioactif constitué d'agents tensioactifs non-ioniques et anioniques, dans lequel l'agent tensioactif anionique contient un alcoylbenzène sulfonate et un savon, la quantité d'alcoylbenzène sulfonate est supérieure à 3,2 % en poids et la quantité d'huile de parfum est de 0,4 à 1,5 % en poids, et dans lequel les agents tensioactifs non-ioniques sont ajoutés à la composition au moins dans le rapport de 0,75: 1 aux agents tensioactifs anioniques et dans le
25 rapport compris entre 5: 1 et 30:1 à l'huile de parfum.

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 0100776 A [0004]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **A. LEO.** Comprehensive Medicinal Chemistry. Pergamon Press, 1990, vol. 4, 295 [0047]
- **S. ARCTANDER.** *Perfume and Flavor Chemicals (Aroma Chemicals)*, 1969 [0048]
- **A. J. GORDON ; R. A. FORD.** The Chemist's Companion. John Wiley & Sons Publishers, 1972, 30-36 [0049]
- **D. T. STARTON et al.** Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Pyrans and Pynoles. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1992, vol. 32, 306-316 [0049]
- **D. T. STARTON et al.** Computer-assisted Prediction of Normal Boiling Points of Furans, Tetrahydrofurans, and Thiophenes" (Computergestützte Vorhersage der normalen Siedepunkte von Furanen, Tetrahydrofuranen und Thiophenen). *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1992, vol. 31, 301-310 [0049]
- **R. MURUGAN et al.** Predicting Physical Properties from Molecular Structure. *Chemtech.*, Juni 1994, 17-23 [0049]