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

(11) **EP 2 828 368 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.06.2018 Patentblatt 2018/23

(21) Anmeldenummer: **13709919.8**

(22) Anmeldetag: **18.03.2013**

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 *(2006.01)* ***C11D 3/00*** *(2006.01)*
C11D 3/37 *(2006.01)* ***C11D 1/83*** *(2006.01)*
C11D 17/04 *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/055524

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/139726 (26.09.2013 Gazette 2013/39)

(54) **FLÜSSIGES WASCHMITTEL MIT ERHÖHTER REINIGUNGSLEISTUNG**

LIQUID DETERGENT COMPOSITION WITH INCREASED CLEANING PERFORMANCE

COMPOSITION DÉTERGENTE LIQUIDE AYANT UNE PUISSANCE DE NETTOYAGE AUGMENTÉE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **19.03.2012 DE 102012204270**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.01.2015 Patentblatt 2015/05

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

(72) Erfinder:
- **MEIER, Frank**
  40589 Düsseldorf (DE)
- **SCHÜMANN, Sabine**
  41470 Neuss (DE)
- **BELLOMI, Luca**
  40627Düsseldorf (DE)
- **SUNDER, Matthias**
  40593 Düsseldorf (DE)
- **BARRELEIRO, Paula**
  40593 Düsseldorf (DE)
- **GLÜSEN, Birgit**
  40591 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 576 777
EP-A1- 0 629 690
EP-A1- 0 964 015
EP-A1- 1 354 939
WO-A1-94/03570
WO-A1-2012/104158
WO-A1-2013/007366
DE-A1- 19 725 508
DE-A1-102005 061 058
GB-A- 1 466 639
US-A- 5 290 475

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

EP 2 828 368 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem schmutzablösevermögenden Polymer.

[0002] Zur Erhöhung der Reinigungsleistung werden Wasch- oder Reinigungsmitteln neben den für den Waschprozeß unverzichtbaren Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile zugesetzt, die unter dem Begriff "Waschhilfsstoffe" zusammengefasst werden können. Zu den Waschhilfsstoffen gehören beispielsweise Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren. Weitere Waschhilfsstoffe sind Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel Gewebe, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet.

[0003] Im Stand der Technik bekannte Soil-Release-Wirkstoffe sind Polyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Insbesondere Polyester der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polyester aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen werden in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

[0004] Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern zeigen diese Polyester eine besonders gute schmutzablösevermögende Wirkung bei Polyester-haltigen textilen Flächengebilden.

[0005] Aus der WO 96/16150 ist bekannt, dass die Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln durch ein Zusammenwirken von schmutzablösevermögenden Polymeren mit einer Tensidkombination aus Ethersulfat und Alkyloligoethoxylaten gesteigert werden kann. Die Druckschrift EP 629 690 A1 betrifft die Erniedrigung der Viskosität flüssiger Emulsionen mit nichtionischem Tensid durch Terephthalat-basiertes Polymer. Die EP 576 777 A1 hat flüssige Tensidzusammensetzungen zum Gegenstand, die PVP und Terephthalat-basiertes schmutzabweisendes Polymer enthalten.

[0006] Es besteht aber weiterhin Bedarf, die Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einem schmutzablösevermögenden Polymer zu verbessern.

[0007] Entsprechend war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit schmutzablösevermögendem Polymer bereit zu stellen, welches eine erhöhte Reinigungsleistung aufweist.

[0008] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend

a) einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten und
b) einen endgruppenverschlossenen Polyester aus Terephthalsäure, Polyethylenglykol und 1,2-Propylenglykol als schmutzablösevermögendes Polymer,

wobei das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.

[0009] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Kombination von Oxo-Alkoholen mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten mit einem schmutzablösevermögenden Polymer zu flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit erhöhter Reinigungsleistung führt. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mit der Kombination aus Oxo-Alkoholen mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten und schmutzablösevermögendem Polymer zeigen eine hohe Reinigungsleistung an Fett-haltigen Anschmutzungen und eine verbesserte Vergrauungsinhibierung.

[0010] Eine besonders hohe Reinigungsleistung an Fett-haltigen Anschmutzungen und eine besonders gute Vergrauungsinhibierung werden bei Einsatz von C_{13-15}-Oxo-Alkoholen mit 7 EO, C_{13-15}-Oxo-Alkoholen mit 8 EO oder einer Mischung dieser beiden Oxo-Alkohole in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln erhalten.

[0011] Das schmutzablösevermögende Polymer ist ein endgruppenverschlossener Polyester aus Terephthalsäure, Polyethylenglykol und 1,2-Propylenglykol, da diese Polyester besonders gut und stabil in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden können.

[0012] Das Wasch- oder Reinigungsmittel ist in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt.

[0013] Portionspackungen mit flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln erfüllen einerseits den Wunsch des Verbrauchers nach vereinfachter Dosierung und andererseits bevorzugen immer mehr Verbraucher flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0014] Es kann bevorzugt sein, dass das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, Wasser enthält.

[0015] Wasserarme flüssige Wasch- oder Reinigungsmitteln sind besonders vorteilhaft zur Verpackung in wasserlöslichen Umhüllungen geeignet, da das Risiko des An- oder Auflösens der wasserlöslichen Umhüllung vor dem Einsatz des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels minimiert wird.

[0016] Es ist auch bevorzugt, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel ein Amin neutralisiertes anionisches Tensid enthält. Die Neutralisation mit Aminen führt nicht zu Bildung von Wasser und somit können hochkonzentrierte und/oder wasserarme Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt werden, die beispielsweise direkt für die Verwendung in wasser-

löslichen Umhüllungen geeignet sind oder in kleineren Verpackungseinheiten angeboten werden können. Die Verwendung einer Kombination aus einem schmutzablösevermögenden Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zur Erhöhung der Reinigungsleistung an Fetthaltigen Anschmutzungen wird beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist Verwendung einer Kombination aus einem schmutzablösevermögenden Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zur Erhöhung der Vergrauungsinhibierung.

[0017] Im Folgenden soll die Erfindung, unter anderem anhand von Beispielen, eingehender erläutert werden.

[0018] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält zwingend ein schmutzablösevermögendes Polymer und einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten.

[0019] Zu schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Polyester, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol HO-(CHR-)$_a$OH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR-)$_a$)$_b$OH vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylenrest, der 1 bis 4 Alkylreste mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 5 bis 300. In den aus diesen herstellbaren Polyestern des 1. und 5. Anspruches liegen sowohl Monomerdioleinheiten -O-(CHR-)aO- mit a = 2 und R = H als auch Polymerdioleinheiten -(O-(CHR)$_a$)$_b$O- mit a = 2 und R = H vor.

[0020] Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird wie beansprucht aus Terephthalsäure, ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im schmutzablösevermögenden Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor.

[0021] Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100 : 1 bis 1 : 100. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 5 bis 300, insbesondere von 10 bis 80. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt vorzugsweise im Bereich von 250 bis 100.000.

[0022] Die schmutzablösevermögenden Polymere sind endgruppenverschlossen, wobei als Endgruppen insbesondere Alkylgruppen mit 1 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

[0023] Die Menge an schmutzablösevermögendem Polymer beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 10 Gew.-% und mehr bevorzugt zwischen 1 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0024] Neben dem schmutzablösevermögenden Polymer enthalten die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten. Oxo-Alkohole sind primäre, teilweise verzweigte höhere Alkohole, die bei der Oxo-Synthese gewonnen werden. Dabei werden Oxo-Aldehyde oder deren primäre Aldokondensationsprodukte durch katalytische Hydrierung in die entsprechenden Oxo-Alkohole überführt.

[0025] Bevorzugt wird ein C_{13-15}-Oxo-Alkohol mit 7 EO, ein C_{13-15}-Oxo-Alkohol mit 8 EO oder eine Mischung aus diesen beiden Oxo-Alkoholen in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

[0026] Der Gehalt an alkoxyliertem Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und mehr bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0027] Zusätzlich zu dem schmutzablösevermögendem Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten kann das Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch- oder Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der weiteren nichtionische Tenside, anionischen Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, nicht-wässrigen Lösungsmittel, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Haut-pflegende Wirkstoffe, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

[0028] Neben dem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise weitere nichtionische Tenside enthalten. Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0029] Als alkoxylierte Fettalkohole werden vorzugsweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear ist. Insbesondere sind Alkoholethoxylate mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen

eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C_{16-18}-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Die Menge an weiteren nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an flüssigem Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0030] Es ist bevorzugt, dass das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzlich ein anionisches Tensid enthält.

[0031] Geeignete anionische Tensid umfassen Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Olefinsulfonsäuresalze, C_{12-18}-Alkansulfonsäuresalze, Salze von Schwefelsäuremonoestern mit einem Fettalkohol, eine Fettsäureseifen, Salze von Schwefelsäuremonoestern mit einem ethoxylierten Fettalkohol oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser anionischen Tenside ist. Von diesen anionischen Tensiden sind Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Fettsäureseifen und Mischungen daraus besonders bevorzugt.

[0032] Der Gehalt an anionischem Tensid beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% und mehr bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0033] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C_{12-18}-Alkansulfonate und die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0034] Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxo-Alkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0035] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18}-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0036] Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureseifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0037] Die anionischen Tenside einschließlich der Fettsäureseifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation einsetzbare Amine sind vorzugsweise Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethylamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist.

[0038] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eine mit Monoethanolamin neutralisierte Alkylbenzolsulfonsäure, insbesondere C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonsäure, und/oder eine mit Monoethanolamin neutralisierte Fettsäure.

[0039] Die Gesamtmenge an mit einem Amin neutralisierten anionischen Tensid und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise bis zu 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0040] Das Wasch- oder Reinigungsmittel ist flüssig. Die Wasch- oder Reinigungsmittel können Wasser enthalten, wobei der Gehalt an Wasser in einer bevorzugten Ausführungsform weniger als 10 Gew.-% und mehr bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, beträgt.

[0041] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel wird in eine wasserlösliche Umhüllung gefüllt und ist somit Bestandteil einer wasserlöslichen Verpackung. Ist das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt, ist es bevorzugt, dass der Gehalt an Wasser weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, beträgt und dass die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze vorliegen.

[0042] Die Neutralisation mit Aminen führt, anders als bei Basen wie NaOH oder KOH, nicht zu Bildung von Wasser. Somit können wasserarme flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt werden, die direkt für die Verwendung in wasserlöslichen Umhüllungen geeignet sind.

[0043] Eine wasserlösliche Verpackung enthält neben dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel eine wasserlös-

liche Umhüllung. Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet.

[0044] Solche wasserlöslichen Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegelns (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

[0045] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

[0046] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0047] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält.

[0048] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ liegt.

[0049] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0050] Ein zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetes Folienmaterial kann zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0051] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0052] Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättige Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0053] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0054] Die wasserlösliche Verpackung, umfassend das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel und die wasserlösliche Umhüllung, kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Die wasserlöslichen Verpackungen mit einer Kammer können eine im Wesentlichen formstabile kugelförmige und kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen. Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform weist die wasserlösliche Verpackung zwei Kammern auf. In dieser Ausführungsform enthält die erste Kammer das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel und die zweite Kammer ein festes oder ein flüssiges Mittel, vorzugsweise ein festes oder ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0056] Die Mittel, die in den unterschiedlichen Kammern einer wasserlöslichen Verpackung mit zwei oder mehr Kammern enthalten sind, können dieselbe Zusammensetzung aufweisen.

[0057] Vorzugsweise weisen die Mittel, welche bevorzugt alle Wasch- oder Reinigungsmittel sind, in einer wasserlöslichen Verpackung mit mindestens zwei Kammern Zusammensetzungen auf, die sich mindestens in einem Inhaltsstoff oder sich mindestens im Gehalt eines Inhaltsstoffes unterscheiden.

[0058] Wasserlösliche Verpackungen mit mindestens zwei Kammern weisen den Vorteil auf, dass nicht kompatible Inhaltsstoffe in getrennten Kammern vorhanden sein können. Ein weiterer Vorteil ergibt sich bei Suspension mit festen und flüssigen Inhaltsstoffen, welche oftmals vom Anwender der wasserlöslichen Verpackung als wenig ästhetisch und/oder fehlerhaft angesehen werden. In einem solchen Fall können die festen bzw. unlöslichen Inhaltsstoffe in einer separaten Kammer der wasserlöslichen Verpackung enthalten sein.

Beispiele

[0059] Es wurden flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren hergestellt. In der folgenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von vier erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln E1 bis E4 sowie vier nicht erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln V1 bis V4 gezeigt.

Tabelle 1: Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel E1 bis E4 sowie V1 bis V4 [alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf die Zusammensetzung, angegeben]

Inhaltsstoffe	E1	E2	E3	E4	V1	V2	V3	V4
C_{10}-C_{13}Alkylbenzolsulfonsäure	20	2	17	20	20	20	20	20
C_{13}-C_{15}-Oxo-Alkohol mit 8 EO	18	--	19	--	18	--	--	--
C_{13}-C_{15}-Oxo-Alkohol mit 7 EO	--	7	--	18	--	18	--	--
C_{12-18}-Fettalkohol mit 7 EO	--	--	--	--	--	--	18	18
C_{12-18}-Fettsäure	12	4,5	15	12	12	12	12	12
Na-Laurylethersulfat (2 EO)	5	11	--	5	5	5	5	5
C_{12}-C_{14}-Alkylpolyglykosid	--	2	--	--	--	--	--	--
Soil-Release-Polymer*	2	1,3	1,5	2	--	--	--	2
Glycerin	4	5	22	4	4	4	4	4
1,2-Propandiol	5,2	--	9	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Ethanol	2	--	3,3	2	2	2	2	2
Phosphonat	0,7	0,5	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Monoethanolamin	10	--	7	10	10	10	10	10
NaOH (50%ig)	--	1,9	--	--	--	--	--	--
Citronensäure	2,3	2	--	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Borsäure	1	1	--	1	1	1	1	1
Farbstoffe, Enzyme (Cellulase, Amylase & Protease), optischer Aufheller, Parfüm	4,5	4,5	1,8	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

* Soil-Release-Polymer = Texcare® SRN 170 (ex Clariant)

[0060] Zur Bestimmung der "Soil-Release"-Leistung der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel wurden verschiedene verschiedene Stofflappen aus Polyester zunächst drei Mal mit je 35 g des zu prüfenden flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels E1 oder V1 in einer Haushaltswaschmaschine (Miele W 1514) mit 3,5 kg Begleitwäsche bei 40 °C gewaschen und danach mit Fett-haltigen Anschmutzungen mit einem Durchmesser von jeweils ca. 2 cm versehen.

[0061] Anschließend wurde eine Haushaltswaschmaschine (Miele W 114) mit 3,5 kg Begleitwäsche sowie den verschmutzten Stofflappen aus Polyester beladen. Zusätzlich wurden 35 g des zu prüfenden Waschmittels zudosiert E1 oder V1 und sechs Mal bei 40 °C gewaschen. Nach hängender Trocknung und Mangeln der Stofflappen wurde deren Remission spektralphotometrisch (Minolta CR200-1) als Y-Wert bestimmt (siehe Tabelle 2). Die Bewertung der Fleckentfernung erfolgte über den Y-Wert.

Tabelle 2: Weißgrade (Mittel aus 6 Bestimmungen)

	E1 vs. V1
Hautfett (blau eingefärbt)	+ 19,7
Staub/Hautfett mit Mineralöl	+10,4
Gebrauchtes Maschinenöl	+8,7
Make Up (Sans Soucis)	+7,8
Make Up (Manhattan)	+3,1
Schwarze Schuhcreme (Kiwi)	+13,1

[0062] Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel E1 eine höhere Reinigungsleistung, insbesondere "Soil-Release"-Leistung, an Fett-haltigen Anschmutzungen aufweist, als ein Wasch- oder Rei-

nigungsmittel ohne schmutzablösevermögendes Polymer.

[0063] Außerdem wurden mit den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln E1, E4 sowie V1 bis V4 Untersuchungen zur Vergrauungsinhibierung durchgeführt.

[0064] Dazu wurden verschiedene Testgewebe fünf Mal hintereinander mit je 20 g des zu prüfenden flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels E1, E4, V1, V2, V3 oder V4 in einer Haushaltswaschmaschine (Miele W 1514) mit je 5 SBL 2004 Tüchern mit standardisierter Schmutzbeladung (32 g Schmutzballast) bei 40 °C gewaschen.

[0065] Nach hängender Trocknung und Mangeln der Wäsche wurde deren Weißgrad spektralphotometrisch bestimmt. In Tabelle 3 sind diese Messwerte im Vergleich zum jeweiligen Ausgangswert der Testgewebe angegeben.

[0066] Bei den Geweben aus Baumwolle handelt es sich um acht verschiedene kommerziell erhältliche Baumwollgewebe. Die Gewebe aus Synthetik umfassen zehn verschiedene kommerziell erhältliche Gewebe aus beispielsweise Polyamid, Viskose, Polyester, Polyester-Baumwolle-Mischungen, Lycra-Elasthan-Mischungen und Polyacrylnitril. Die Alttagsgewebe umfassen vier handelsübliche Alltagstextilien wie zum Beispiel Küchen-, Frottier-, Gerstenkornhandtuch und weiße T-Shirts.

Tabelle 3: Weißgrade (Mittelwert der jeweiligen Gewebe)

Wasch- oder Reinigungsmittel	Baumwolle	Synthetik	Alltag	Gesamt
E1	-9,8	-7,2	-13,4	-10,1
E4	-10,3	-8,4	-9,8	-9,5
V1	-10,9	-11,2	-13,4	-11,8
V2	-12,7	-9,0	-13,6	-11,8
V3	-13,5	-9,3	-14,8	-12,5
V4	-12,1	-8,3	-14,4	-11,6

[0067] Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch Verwendung einer Kombination aus einem schmutzablösevermögenden Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten die vergrauungsinhibierende Reinigungsleistung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels nicht nur an Polyester-Geweben, sondern insbesondere auch an Geweben aus Baumwolle erhöht werden kann. Dabei zeigt die Kombination aus einem schmutzablösevermögenden Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 8 Alkoxyeinheiten eine besonders gute vergrauungsinhibierende Reinigungsleistung an synthetischen Geweben während die Kombination aus einem schmutzablösevermögenden Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 Alkoxyeinheiten eine besonders gute vergrauungsinhibierende Reinigungsleistung an Alltagsgeweben aufweist.

[0068] Zur Herstellung einer wasserlöslichen Verpackungen mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel E3 wurde eine Folie vom Typ M 8630 (ex Monosol) mit einer Dicke von 76 μm) zum Ausbilden einer Ausbuchtung mittels Vakuum in eine Mulde gezogen. Anschließend wurde die Ausbuchtung mit 30 ml des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel E3 befüllt. Nach Bedecken der mit dem Mittel befüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage einer Folie vom Typ M 8630 wurden die erste und zweite Lage miteinander versiegelt. Die Siegelungstemperatur betrug 150 °C und die Siegelungsdauer 1,1 Sekunden.

[0069] Nach 4, 8 und 12 Wochen Lagerzeit der wasserlöslichen Verpackungen mit dem Wasch- oder Reinigungsmitteln E3 unter verschiedenen klimatischen Bedingungen konnte keinerlei An- oder Auflösung der wasserlöslichen Umhüllung beobachtet werden. Zudem konnten keine Poren oder Löcher, die ebenfalls zum Produktaustritt oder Leckagen führen würden, festgestellt werden.

[0070] Wasserlösliche Verpackungen mit dem Wasch- oder Reinigungsmitteln E3 lösten sich in Waschgängen bei Temperaturen, die im Bereich von 20 bis 95 °C lagen, rückstandslos auf und zeigten eine sehr gute Soil-Release-Reinigungsleistung, insbesondere an Fett-haltigen Anschmutzungen, sowie eine sehr gute vergrauungsinhibierende Reinigungsleistung.

Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend

a) einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 7 oder 8 Alkoxyeinheiten und
b) einen endgruppenverschlossenen Polyester aus Terephthalsäure, Polyethylenglykol und 1,2-Propylenglykol als schmutzablösevermögendes Polymer,

wobei das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist

2. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkoxylierte Oxo-Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C_{13-15}-Oxo-Alkoholen mit 7 EO, C_{13-15}-Oxo-Alkoholen mit 8 EO und Mischungen daraus.

3. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, Wasser enthält.

4. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel ferner ein Amin neutralisiertes anionisches Tensid enthält.

5. Verwendung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Erhöhung der Vergrauungsinhibierung.

Claims

1. A liquid washing or cleaning agent, comprising

   a) an alkoxylated oxo alcohol having 7 or 8 alkoxy units and
   b) an end-capped polyester of terephthalic acid, polyethylene glycol and 1,2-propylene glycol as a polymer that allows the removal of dirt,

   wherein the washing or cleaning agent is packaged in a water-soluble wrapping.

2. The liquid washing or cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** the alkoxylated oxo alcohol is selected from the group consisting of C_{13-15} oxo alcohols having 7 EO, C_{13-15} oxo alcohols having 8 EO and mixtures thereof.

3. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** the washing or cleaning agent contains up to 10 wt.% water, based on the total washing or cleaning agent.

4. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the washing or cleaning agent further contains an amine-neutralized anionic surfactant.

5. The use of a liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 4 for increasing graying inhibition.

Revendications

1. Agent de lavage ou de nettoyage liquide, comprenant

   a) un oxo-alcool alcoxylé comportant 7 ou 8 unités alcoxy et
   b) un polyester verrouillé par un groupe terminal, parmi l'acide téréphtalique, le polyéthylène-glycol et le 1,2-propylène-glycol comme polymère antisalissure,

   l'agent de lavage ou de nettoyage étant emballé dans une enveloppe hydrosoluble.

2. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxo-alcool alcoxylé est choisi dans le groupe constitué par les oxo-alcools en C_{13} à C_{15} comportant 7 OE, les oxo-alcools en C_{13} à C_{15} comportant 8 OE et leurs mélanges.

3. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** l'agent de lavage ou de nettoyage contient jusqu'à 10 % en poids d'eau, par rapport à tout l'agent de lavage ou de nettoyage.

4. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'agent de lavage ou de nettoyage contient en outre un tensioactif anionique neutralisé par une amine.

5. Utilisation d'un agent de lavage ou de nettoyage liquide selon l'une des revendications 1 à 4 pour augmenter l'inhibition du grisaillement.

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 9616150 A **[0005]**
- EP 629690 A1 **[0005]**
- EP 576777 A1 **[0005]**