



(11)

EP 3 974 501 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
14.06.2023 Patentblatt 2023/24

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 1/29 ^(2006.01) **C11D 3/30** ^(2006.01)
C11D 3/37 ^(2006.01) **C11D 11/00** ^(2006.01)
C11D 17/04 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21191239.9**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 1/29; C11D 3/30; C11D 3/3723;
C11D 11/0017; C11D 17/042

(22) Anmeldetag: **13.08.2021**

(54) **KONZENTRIERTE FLIESSFÄHIGE WASCHMITTELZUBEREITUNG MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN**

CONCENTRATED FLOWABLE DETERGENT COMPOSITION WITH IMPROVED PROPERTIES

PRÉPARATION DE DÉTERGENT COULANTE ET CONCENTRÉE PRÉSENTANT DES PROPRIÉTÉS AMÉLIORÉES

(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: **25.09.2020 DE 102020212092**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.2022 Patentblatt 2022/13

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

(72) Erfinder:
• **Vockenroth, Inga Kerstin**
40227 Düsseldorf (DE)
• **Busch, Barbara**
41468 Neuss (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A1-2014/190131 WO-A1-2020/064497

EP 3 974 501 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tensid- und Polymer-basierte hochkonzentrierte Waschmittelzubereitung. Weiterhin betrifft die Anmeldung Waschmittelportionseinheiten, welche diese Waschmittelzubereitung umfassen und ein Verfahren zum Waschen von Textilien unter Verwendung der Waschmittelzubereitung oder der Waschmittelportionseinheit.

[0002] An die Konfektions- und Angebotsformen von Wasch- und Reinigungsmittel werden sich kontinuierlich ändernde Anforderungen gestellt. Ein Hauptaugenmerk liegt dabei seit geraumer Zeit auf der bequemen Dosierung von Wasch- und Reinigungsmitteln durch den Verbraucher und der Vereinfachung der zur Durchführung eines Wasch- oder Reinigungsverfahrens notwendigen Arbeitsschritte. Eine technische Lösung bieten vorportionierte Wasch- oder Reinigungsmittel, beispielsweise Folienbeutel mit einer oder mehreren Aufnahmekammern für feste oder flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0003] Ein für die Herstellung dieser Folienbeutel relevanter Trend, ist die Miniaturisierung dieser Folienbeutel. Hintergrund dieser Entwicklung sind neben einer höheren Verbraucherakzeptanz aufgrund vereinfachter Handhabung insbesondere Nachhaltigkeitsaspekte, beispielsweise in Bezug auf Transportvolumina und -kosten und die Menge der eingesetzten Verpackungsmittel.

[0004] Die Aufkonzentration moderner Waschmittel, insbesondere moderner Flüssigwaschmittel, beeinflusst in der Regel deren optische und rheologische Eigenschaften, hat Auswirkungen auf die Lagerstabilität dieser Mittel und kann deren Reinigungsleistung beeinflussen, insbesondere dann, wenn die hohe Konzentration der Aktivstoffe zu Unverträglichkeiten führt.

[0005] Das US-amerikanische Patent US 7,875,583 B2 beschreibt Bleichmittel-haltige Textilwaschmittel, welche quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin enthalten. Die internationale Anmeldung WO 2020/064497 A1 und WO 2014/190131 beschreiben den Einsatz einer Kombination aus quaternisiertem ethoxysulfatiertem Hexamethyldiamin und ethoxyliertem Polyethylenimin in Textilwaschmitteln. Der Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, optisch ansprechende, konzentrierte fließfähige Waschmittelezubereitungen bereitzustellen, welche in einfacher und effizienter Weise herstellbar sind, eine gute Lagerfähigkeit aufweisen und sich insbesondere durch gute Reinigungsergebnisse auszeichnen. Insbesondere sollte sich die Waschmittelzubereitung in wasserlöslichen Portionsbeuteln konfektionieren lassen und zu einem überwiegenden Teil auf Inhaltsstoffen basieren, welche wenigstens anteilsweise aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar sind.

[0006] Ein erster Anmeldungsgegenstand ist eine fließfähige Waschmittelzubereitung, wie in Anspruch 1 definiert, enthaltend bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

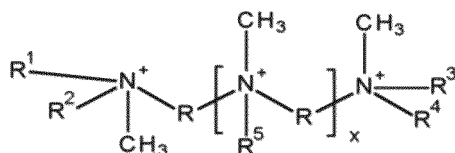
- a) 2 bis 7 Gew.-% quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin;
- b) 2 bis 7 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyalkylenimin mit Alkylenoxiden;
- c) 5 bis 15 Gew.-% Alkylethersulfat;
- d) weniger als 10 Gew.-% Wasser;

wobei das Gewichtsverhältnis von quaternisiertem ethoxysulfatiertem Hexamethyldiamin zu polyalkoxyliertem Polyalkylenimin 2:1 bis 1:2 beträgt. Weiterhin enthält die Waschmittelzubereitung erfindungsgemäß bezogen auf ihr Gesamtgewicht 4 bis 12 Gew.-% Fettsäure, ausgewählt aus der Gruppe Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und deren Mischungen, wobei Alkylethersulfat und Fettsäure in einem Gewichtsverhältnis von 3:2 bis 2:3 vorliegen.

[0007] Die Waschmittelzubereitung ist unter Standardbedingungen (20°C, 1013 mbar) fließfähig.

[0008] Die Waschmittelzubereitung enthält als ersten wesentlichen Bestandteil quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin in einem Gewichtsanteil von 2 bis 7 Gew.-%. Aufgrund ihrer Wascheigenschaften besonders bevorzugte Waschmittelezubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin.

[0009] Aufgrund ihrer Waschleistung werden Waschmittelzusammensetzungen bevorzugt, welche ein quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I) enthalten,

in der R für Hexyl steht,

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M und (-O-CH₂-CH₂)_n-H stehen, wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ für (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M steht,

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation steht,

n für eine Zahl von 15 bis 30 steht und

x für eine Zahl von 0 bis 4 steht.

[0010] Besonders bevorzugte quaternisierte ethoxysulfatierte Hexamethyldiamine weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 2000 g/mol bis 8000 g/mol bevorzugt von 2500 g/mol bis 6000 g/mol und insbesondere von 3000 g/mol bis 5000 g/mol auf.

[0011] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung 1 bis 7 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin. Aufgrund ihrer Reinigungsleistung besonders bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin.

[0012] Bei dem polyalkoxylierten Polyalkylenimin handelt es sich um ein Polymer mit einem Polyalkylenimin-Rückgrat, das an den N-Atomen Polyalkoxygruppen trägt. Es weist vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 5000 g/mol bis 60000 g/mol, insbesondere von 10000 g/mol bis 22500 g/mol auf. Das Polyalkylenimin weist an den Enden primäre Aminofunktionen und im Inneren vorzugsweise sowohl sekundäre als auch tertiäre Aminofunktionen auf; gegebenenfalls kann es im Inneren auch lediglich sekundäre Aminofunktionen aufweisen, so dass sich nicht ein verzweigt-kettiges, sondern ein lineares Polyalkylenimin ergibt. Das Verhältnis von primären zu sekundären Aminogruppen im Polyalkylenimin liegt vorzugsweise im Bereich von 1:0,5 bis 1:1,5, insbesondere im Bereich von 1:0,7 bis 1:1. Das Verhältnis von primären zu tertiären Aminogruppen im Polyalkylenimin liegt vorzugsweise im Bereich von 1:0,2 bis 1:1, insbesondere im Bereich von 1:0,5 bis 1:0,8. Vorzugsweise weist das Polyalkylenimin ein gewichtsmittleres Molekulargewicht im Bereich von 500 g/mol bis 50000 g/mol, insbesondere von 550 g/mol bis 2000 g/mol auf. Die N-Atome im Polyalkylenimin sind vorzugsweise durch Alkylengruppen mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, voneinander getrennt, wobei nicht sämtliche Alkylengruppen die gleiche C-Atomanzahl aufweisen müssen. Besonders bevorzugt sind Ethylengruppen, 1,2-Propylengruppen, 1,3-Propylengruppen, und deren Mischungen. Die primären Aminofunktionen im Polyalkylenimin können 1 oder 2 Polyalkoxygruppen und die sekundären Aminofunktionen 1 Polyalkoxygruppe tragen, wobei nicht jede Aminofunktion alkoxygruppensubstituiert sein muss. Die durchschnittliche Anzahl von Alkoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyalkylenimin beträgt vorzugsweise 5 bis 100, insbesondere 10 bis 50. Bei den Alkoxygruppen im polyalkoxylierten Polyalkylenimin handelt es sich vorzugsweise um Ethoxy-, Propoxy- oder Butoxygruppen oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugt sind polyethoxylierte Polyethylenimine. Die polyalkoxylierten Polyalkylenimine sind durch Umsetzung der Polyalkylenimine mit den Alkoxygruppen entsprechenden Epoxiden zugänglich. Gewünschtenfalls kann die endständige OH-Funktion zumindest einiger der Polyalkoxysubstituenten durch eine Alkylether-Funktion mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen, ersetzt sein.

[0013] Für die Reinigungsleistung der Waschmittelzubereitungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Gewichtsverhältnis von quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin zu polyalkoxyliertem Polyalkylenimin 3:2 bis 2:3, vorzugsweise 4:3 bis 3:4 beträgt.

[0014] Die Waschmittelzubereitung enthält Tensid. Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten nichtionisches Tensid sowie vorzugsweise eines oder mehrere der genannten Tenside. Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten nichtionisches und anionisches Tensid.

[0015] Der Gesamttensidgehalt der Waschmittelzusammensetzung beträgt vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 45 Gew.-%

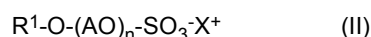
[0016] Die Waschmittelzubereitung enthält als optionalen Bestandteil nichtionisches Tensid, dessen Gewichtsanteil am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung 12 bis 28 Gew.-% und insbesondere 15 bis 25 Gew.-% beträgt.

[0017] Bevorzugte nichtionische Tenside werden aus der Gruppe der Alkylethoxylate, insbesondere aus der Gruppe der ethoxylierten primären C₈₋₁₈-Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären C₈₋₁₈-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad ≥ 4 , besonders bevorzugt der C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C₉₋₁₁-Alkohole mit 7 EO, der C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C₁₃₋₁₅-Oxoalkohole mit 7 EO, der C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO,

insbesondere der C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 7 EO oder der C₁₃₋₁₅-Oxoalkohole mit 7 EO ausgewählt.

[0018] Das anionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, C₁₂-C₁₈-Alkansulfonaten, Estersulfonaten, Alk(en)ylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus. Zusammensetzungen, die als anionisches Tensid C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C₁₂-C₁₈-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0019] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Bevorzugt sind Alkylethersulfate mit der Formel (II)



[0020] In dieser Formel (II) steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R¹ der Formel (II) sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ der Formel (II) sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 20 C-Atomen.

[0021] AO steht in Formel (II) für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n der Formel (II) ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt ist n 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8. X ist ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter Na⁺ oder K⁺ und die Amine, wobei Na⁺ sowie primäre und sekundäre Amine, insbesondere Monoethanolamin äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, 1/2 Zn²⁺, 1/2 Mg²⁺, 1/2 Ca²⁺, 1/2 Mn²⁺, und deren Mischungen.

[0022] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel (II) mit R¹ = linear C₁₂₋₁₈-Alkyl, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 und X⁺ = Na⁺ oder HOCH₂CH₂NH₃⁺. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na Fettalkoholethersulfate oder Monoethanolamin Fettalkoholsulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 EO (R¹ = linear C₁₂₋₁₈-Alkyl, n = 2 in Formel II).

[0023] Der angegebenen Ethoxylierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxylate/Ethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0024] Der Gewichtsanteil der Alkylethersulfate am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 6 bis 13 Gew.-% und insbesondere 7 bis 11 Gew.-%.

[0025] Neben den zuvor beschriebenen Alkylethersulfaten kann die Waschmittelzubereitung weitere anionische Tenside enthalten. Zur Gruppe dieser weiteren Tenside zählen beispielsweise die C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere die C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonaten, C₁₂-C₁₈-Alkansulfonaten, Estersulfonaten, Alk(en)ylsulfaten und Mischungen daraus.

[0026] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0027] Als Alk(en)ylsulfate werden bevorzugt die Salze der Schwefelsäurehalbester der Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der Oxo-Alkohole mit 10 bis 20 C-Atomen und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die Alkylsulfate mit 12 bis 16 C-Atomen und Alkylsulfate mit 12 bis 15 C-Atomen sowie Alkylsulfate mit 14 und 15 C-Atomen bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0028] Für die Reinigungswirkung der Waschmittelzusammensetzungen hat es sich überraschenderweise als vorteilhaft erwiesen, wenn diese, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% und insbesondere weniger als 2 Gew.-% C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate ent-

hält. Geringe Gewichtsanteile von Alkylbenzolsulfaten sind daher bevorzugt.

[0029] Als für die Stabilität und Reinigungsleistung vorteilhaft hat sich der Einsatz von Fettsäuren erwiesen. Erfindungsgemäße Waschmittelzubereitungen enthalten daher, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-% Fettsäure. Die Fettsäuren sind ausgewählt aus der Gruppe Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und deren Mischungen. Die Fettsäuren werden im Rahmen der Anmeldung der Gruppe der anionischen Tenside zugerechnet.

[0030] Der Gewichtsanteil des anionischen Tensids am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere 15 bis 30 Gew.-%.

[0031] In Bezug auf die rheologischen Eigenschaften der Waschmittelzubereitung, deren Verarbeitbarkeit und Reinigungswirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Alkylethersulfat und Fettsäure in einem erfindungsgemäßen Gewichtsverhältnis von 3:2 bis 2:3 einzusetzen. Aus den gleichen Gründen ist ein Gewichtsverhältnis von nichtionischem Tensid zu anionischem Tensid oberhalb von 3:2, vorzugsweise oberhalb von 2:1 bevorzugt.

[0032] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 45 Gew.%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% Lösungsmittel. Bei dem Lösungsmittel kann es sich um Wasser, organische Lösungsmittel oder wässrig-organische Lösungsmittelsysteme handeln. Der Einsatz wässrig-organischer Lösungsmittelsysteme hat sich für die Herstellbarkeit und Lagerfähigkeit als besonders vorteilhaft erwiesen und ist daher bevorzugt.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 42 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% und insbesondere 25 bis 38 Gew.-% organisches Lösungsmittel organisches Lösungsmittel.

[0034] Bevorzugte organische Lösungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie deren Mischungen, vorzugsweise aus der Gruppe Propandiol, Glycerin, Ethanol und deren Mischungen.

[0035] Der Wassergehalt bevorzugter Waschmittelzubereitungen beträgt, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%.

[0036] Phosphonat ist ein weiterer optionaler Bestandteil der Waschmittelzubereitungen. Der Gewichtsanteil des Phosphonats am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%.

[0037] Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonat eingesetzt. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) ausgewählt ist.

[0038] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten ein ethoxyliertes Polyethylenimin. Bevorzugte ethoxylierte Polyethylenimine sind nichtionisch, weisen also keine quaternären Stickstoffatome oder andere ionische Gruppen auf als jene, welche durch eine pH-Wert beeinflusste Protonierung der Stickstoffatome entstehen. Vorzugsweise umfasst das ethoxylierte Polyethylenimin ein Polyethylenimin-Grundgerüst, welches durch Ethoxylierung modifiziert wurde, wobei das ethoxylierte Polyethylenimin ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w im Bereich von 300 g/mol bis 10000 g/mol aufweist.

[0039] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten als weitere fakultativen Bestandteil 2 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Enzymzubereitung.

[0040] Eine Enzymzubereitung umfasst neben dem eigentlichen Enzymprotein weitere Bestandteile wie Enzymstabilisatoren, Trägermaterialien oder Füllstoffe. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts der Enzymzubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, stärker bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und am stärksten bevorzugt zwischen 0,8 und 10 Gew. % des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05 bis 35 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht in der Enzymzusammensetzung, enthalten sein.

[0041] Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität.

[0042] Als weiteren bevorzugten fakultativen Bestandteil umfasst eine bevorzugte Waschmittelzusammensetzung 0,2

bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung.

[0043] Neben den eigentlichen Duftstoffen umfasst die Duftstoffzubereitung beispielsweise Lösungsmittel, feste Trägermaterialien oder Stabilisatoren.

[0044] Bei einem Duftstoff handelt es sich um eine den Geruchssinn anregende, chemische Substanz. Um den Geruchssinn anregen zu können, sollte die chemische Substanz zumindest teilweise in der Luft verteilbar sein, d.h. der Duftstoff sollte bei 25°C zumindest in geringem Maße flüchtig sein. Ist der Duftstoff nun sehr flüchtig, klingt die Geruchsintensität dann schnell wieder ab. Bei einer geringeren Flüchtigkeit ist der Gerucheindruck jedoch nachhaltiger, d.h. er verschwindet nicht so schnell. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff daher einen Schmelzpunkt auf, der im Bereich von -100°C bis 100°C, bevorzugt von -80°C bis 80°C, noch bevorzugter von -20°C bis 50°C, insbesondere von -30°C bis 20°C liegt. In einer weiteren Ausführungsform weist der Duftstoff einen Siedepunkt auf, der im Bereich von 25°C bis 400°C, bevorzugt von 50°C bis 380°C, mehr bevorzugt von 75°C bis 350°C, insbesondere von 100°C bis 330°C liegt.

[0045] Insgesamt sollte eine chemische Substanz eine bestimmte Molekülmasse nicht überschreiten, um als Duftstoff zu fungieren, da bei zu hoher Molekülmasse die erforderliche Flüchtigkeit nicht mehr gewährleistet werden kann. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff eine Molekülmasse von 40 bis 700 g/mol, noch bevorzugter von 60 bis 400 g/mol auf.

[0046] Der Geruch eines Duftstoffes wird von den meisten Menschen als angenehm empfunden und entspricht häufig dem Geruch nach beispielsweise Blüten, Früchten, Gewürzen, Rinde, Harz, Blättern, Gräsern, Moosen und Wurzeln. So können Duftstoffe auch dazu verwendet werden, um unangenehme Gerüche zu überlagern oder aber auch um einen nicht riechenden Stoff mit einem gewünschten Geruch zu versehen. Als Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

[0047] Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Duftstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Ein derartiges Gemisch an Duftstoffen kann auch als Parfüm oder Parfümöhl bezeichnet werden. Solche Parfümöhle können auch natürliche Duftstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

[0048] Für die Verlängerung der Duftwirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Duftstoff zu verkapseln. In einer entsprechenden Ausführungsform wird zumindest ein Teil des Duftstoffs in verkapselter Form (Duftstoffkapseln), insbesondere in Mikrokapseln, eingesetzt. Es kann aber auch der gesamte Duftstoff in verkapselter Form eingesetzt werden. Bei den Mikrokapseln kann es sich um wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Mikrokapseln handeln. Es können beispielsweise Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln, Melamin-Formaldehyd-Mikrokapseln, Harnstoff-Formaldehyd-Mikrokapseln oder Stärke-Mikrokapseln eingesetzt werden. "Duftstoffvorläufer" bezieht sich auf Verbindungen, die erst nach chemischer Umwandlung/Spaltung, typischerweise durch Einwirkung von Licht oder anderen Umgebungsbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur, etc., den eigentlichen Duftstoff freisetzen. Derartige Verbindungen werden häufig auch als Duftspeicherstoffe oder "Pro-Fragrance" bezeichnet.

[0049] Die Zusammensetzung einiger fließfähiger Waschmittelzubereitungen, bei denen das Gewichtsverhältnis von quaternisiertem ethoxysulfatiertem Hexamethyldiamin zu polyalkoxyliertem Polyalkylenimin 2:1 bis 1:2, vorzugsweise 3:2 bis 2:3 und insbesondere 4:3 bis 3:4 beträgt, kann den folgenden Tabellen entnommen werden (Angaben in Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung sofern nicht anders angegeben).

	Formel 1	Formel 2	Formel 3	Formel 4
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 6	Formel 7	Formel 8	Formel 9
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11

EP 3 974 501 B1

(fortgesetzt)

5

	Formel 6	Formel 7	Formel 8	Formel 9
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

10

	Formel 11	Formel 12	Formel 13	Formel 14
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
nichtionisches Tensid	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

15

20

25

	Formel 16	Formel 17	Formel 18	Formel 19
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

30

35

40

	Formel 21	Formel 22	Formel 23	Formel 24
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

45

50

55

	Formel 26	Formel 27	Formel 28	Formel 29
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45

EP 3 974 501 B1

(fortgesetzt)

		Formel 26	Formel 27	Formel 28	Formel 29
5	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
10	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

15		Formel 31	Formel 32	Formel 33	Formel 34
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
20	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
25	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
	organisches Lösungsmittel	15 bis 42	15 bis 42	20 bis 40	25 bis 38
	Wasser	<20	<15	<15	<10
30	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

		Formel 36	Formel 37	Formel 38	Formel 39
35	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
40	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

45		Formel 41	Formel 42	Formel 43	Formel 44
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
50	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Wasser	<20	<15	<15	<10
55	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

EP 3 974 501 B1

		Formel 46	Formel 47	Formel 48	Formel 49
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
5	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
10	nichtionisches Tensid	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

		Formel 51	Formel 52	Formel 53	Formel 54
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
20	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
25	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

		Formel 56	Formel 57	Formel 58	Formel 59
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
35	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
40	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

		Formel 61	Formel 62	Formel 63	Formel 64
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
50	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
55	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
	Wasser	<20	<15	<15	<10

EP 3 974 501 B1

(fortgesetzt)

	Formel 61	Formel 62	Formel 63	Formel 64
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 66	Formel 67	Formel 68	Formel 69
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ¹⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
organisches Lösungsmittel	15 bis 42	15 bis 42	20 bis 40	25 bis 38
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 71	Formel 72	Formel 73	Formel 74
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 76	Formel 77	Formel 78	Formel 79
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 81	Formel 82	Formel 83	Formel 84
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
nichtionisches Tensid	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25

EP 3 974 501 B1

(fortgesetzt)

		Formel 81	Formel 82	Formel 83	Formel 84
5	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

		Formel 86	Formel 87	Formel 88	Formel 89
10	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
15	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
	Wasser	<20	<15	<15	<10
20	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

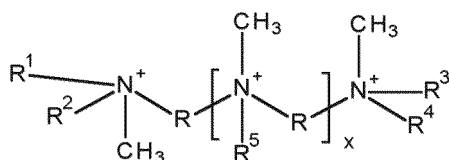
		Formel 91	Formel 92	Formel 93	Formel 94
25	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
30	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
	Wasser	<20	<15	<15	<10
35	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

		Formel 95	Formel 96	Formel 97	Formel 98
40	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
	Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
	Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
45	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
50	Wasser	<20	<15	<15	<10
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

55		Formel 101	Formel 102	Formel 103	Formel 104
	quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethylendiamin ²⁾	2 bis 7	2 bis 5	2 bis 5	2 bis 3

(fortgesetzt)

	Formel 101	Formel 102	Formel 103	Formel 104
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ³⁾	2 bis 7	2 bis 4	2 bis 4	2 bis 3
Tensid gesamt	30 bis 60	30 bis 60	30 bis 60	40 bis 45
Alkylethersulfat	5 bis 15	5 bis 15	6 bis 13	7 bis 11
Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
Alkylethoxylat	12 bis 28	12 bis 28	12 bis 28	15 bis 25
Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
organisches Lösungsmittel	15 bis 42	15 bis 42	20 bis 40	25 bis 38
Wasser	<20	<15	<15	<10
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
¹⁾ polyalkoxyliertes Polyalkylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyalkylenimininen mit Alkylenoxiden ²⁾ quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)				



(I),

in der R für Hexyl steht,

R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M und (-O-CH₂-CH₂)_n-H stehen, wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ für (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M steht,

M für Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation steht,

n für eine Zahl von 15 bis 30 steht und

x für eine Zahl von 0 bis 4 steht.

³⁾ polyethoxyliertes Polyethylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyethylenimininen mit Ethylenoxid

[0050] Die zuvor beschriebenen Stoffsysteme eignen sich nicht allein zur Sicherstellung einer einfachen Herstellbarkeit, guten Lagerfähigkeit und Reinigungsleistung, sondern ermöglichen zudem die Verwirklichung einer für den Verbraucher attraktiven Produktoptik. Als optisch attraktiv werden dabei beispielsweise solche Waschmittelzubereitungen wahrgenommen, die transparent sind und folglich eine geringe Trübung aufweisen. Bevorzugte Waschmittelzubereitungen weisen daher eine Trübung (HACH Turbidimeter 2100Q, 20°C, 10 ml Küvette) unterhalb 100 NTU, vorzugsweise unterhalb 50 NTU und insbesondere unterhalb 20 NTU auf. Bei einem NTU-Wert (bei 20°C) von 60 oder mehr weisen Formkörper mit dem bloßen Auge erkennbar im Sinne der Erfindung eine wahrnehmbare Trübung auf.

[0051] Eine weitere Gruppe als optisch attraktiv wahrgenommener Waschmittelzubereitungen, bilden die Zubereitungen mit einer trüb-weißen Optik. Die Trübung (HACH Turbidimeter 2100Q, 20°C, 10 ml Küvette) entsprechender bevorzugter Waschmittelzubereitungen liegt oberhalb 100 NTU und insbesondere oberhalb 400 NTU. Entsprechende Zusammensetzungen weisen vorzugsweise ein Trübungsmittel aus der Gruppe der Styrol-Acrylat Copolymere (INCI: Stryol/Acrylates-Copolymer) und der anorganischen Salze, insbesondere aus der Gruppe der anorganischen Salze auf.

[0052] Die Nephelometric Turbidity Unit (Nephelometrischer Trübungswert; NTU) wird häufig als Messwert für Transparenz herangezogen. Sie ist eine z.B. in der Wasseraufbereitung verwendete Einheit für Trübungsmessungen z.B. in Flüssigkeiten. Sie ist die Einheit einer mit einem kalibrierten Nephelometer gemessenen Trübung. Hohe NTU-Werte werden für getrübbte Zusammensetzungen gemessen, wogegen niedrige Werte für klare Zusammensetzungen bestimmt werden.

[0053] Der Einsatz des Turbidimeters vom Typ HACH Turbidimeter 2100Q der Fa. Hach Company, Loveland, Colorado (USA) erfolgt dabei unter Verwendung der Kalibriersubstanzen StabiCal Solution HACH (20 NTU), StabiCal Solution HACH (100 NTU) und StabiCal Solution HACH (800 NTU), alle können ebenfalls von der Firma Hach Company bestellt werden. Die Messung wird in einer 10 ml Messküvette mit Kappe mit der zu untersuchenden Zusammensetzung befüllt

und die Messung bei 20 °C durchgeführt.

[0054] Die optischen Vorteile der konzentrierten Waschmittelzubereitungen kommen insbesondere in Verpackungsmitteln zur Geltung, die ihrerseits transparent sind und einen direkten Blick auf die Waschmittelszusammensetzung ermöglichen. Neben transparenten Kunststoffflaschen werden zur Konfektionierung und Verpackung daher insbesondere transparente Beutel, insbesondere wasserlösliche transparente Beutel bevorzugt.

[0055] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher eine Waschmittelportionseinheit umfassend

i) eine erfindungsgemäße Waschmittelzubereitung

ii) einen wasserlöslichen Film, welcher die Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.

[0056] Der wasserlösliche Film, in welche die Waschmittelzubereitung verpackt ist, kann ein oder mehrere strukturell verschiedene wasserlösliche(s) Polymer(e) umfassen. Als wasserlösliche(s) Polymer(e) eignen sich insbesondere Polymere aus der Gruppe (gegebenenfalls acetalisierter) Polyvinylalkohole (PVAL) sowie deren Copolymere.

[0057] Wasserlösliche Filme basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol⁻¹, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol⁻¹, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol⁻¹ und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol⁻¹ liegt.

[0058] Die Herstellung der Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholcopolymere schließt in der Regel die Hydrolyse intermediären Polyvinylacetats ein. Bevorzugte Polyvinylalkohole und Polyvinylalkoholcopolymere weisen einen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% auf.

[0059] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Sulfonsäuren wie die 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS), Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus; unter den Estern sind C₁₋₄-Alkylester oder -Hydroxyalkylester bevorzugt. Als weitere Monomere kommen ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren, beispielsweise Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Mischungen daraus in Betracht.

[0060] Geeignete wasserlösliche Filme zum Einsatz werden u.a. von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, M8720, M8310, C8400 oder M8900 vertrieben. Geeignet sind beispielsweise auch Filme 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.

[0061] Die wasserlöslichen Filme können als weitere Inhaltsstoffe zusätzliche Wirk- oder Füllstoffe aber auch Weichmacher und/oder Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthalten.

[0062] Zur Gruppe der weiteren Wirkstoffe zählen dabei beispielsweise Materialien, welche die von dem Folienmaterial umschlossenen Inhaltsstoffe der Zubereitung vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszenzfarbstoffe erwiesen.

[0063] Als Weichmacher können beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Sorbit oder deren Gemische eingesetzt werden.

[0064] Zur Verminderung ihrer Reibungskoeffizienten kann die Oberfläche des wasserlöslichen Films der Waschmittelportionseinheit optional mit feinem Pulver abgepulvert werden. Natriumaluminosilicat, Siliciumdioxid, Talk und Amylose sind Beispiele für geeignete Pudermittel.

[0065] Bevorzugte wasserlösliche Filme eignen sich zur Verarbeitung in einer Tiefziehapparatur.

[0066] Das Volumen der Waschmittelportionseinheit beträgt vorzugsweise von 12 bis 22 ml, insbesondere von 12 bis 18 ml.

[0067] Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelportionseinheit eine bis vier Aufnahmekammern, vorzugsweise drei oder vier Aufnahmekammern aufweist. Bei Waschmittelportionseinheiten mit zwei oder mehr Aufnahmekammern ist vorzugsweise mindestens eine der Aufnahmekammern, vorzugsweise die Mehrzahl der Aufnahmekammern transparent.

[0068] Ein weiterer Anmeldungsgegenstand ist ein Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine zuvor beschriebenen Waschmittelzubereitung oder Waschmittelportionseinheit in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

[0069] In bevorzugten Verfahrensvarianten wird die Waschmittelzubereitung oder die Waschmittelportionseinheit direkt in die Trommel oder in die Einspülschublade der Textilwaschmaschine dosiert.

[0070] Das maschinelle Textilwaschverfahren erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 60°C, bevorzugt von 30°C bis 45°.

Beispiele

[0071] Textile Flächengebilde wurden mit standardisierten Verschmutzungen versehen und nachfolgend bei 40°C in

Waschflotten gewaschen, welche 1g/l eines Waschmittels V1 bis V3 oder E1 enthielten. Nach der Wäsche wurden die Textilien getrocknet. Die Helligkeitswerte der gereinigten Textilien wurden bestimmt. Die angegebenen Werte ergaben sich als Mittelwerte aus fünf Waschversuchen.

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%)

	V1	V2	V3	E1
1,2-Propandiol	6,0	6,0	6,0	6,0
Glycerol	25	20	20	20
Ethanol	3,2	3,2	3,2	3,2
Wasser	8,0	8,0	8,0	8,0
Monoethanolamin	3,5	3,5	3,5	3,5
Na-Laurylethersulfat (2EO)	9,0	9,0	9,0	9,0
Fettsäure	9,0	9,0	9,0	9,0
C12-18 Fettalkoholethoxylat (7EO)	24	24	24	24
quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin	--	--	5,0	2,5
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin	--	5,0	--	2,5
DTPMP-Na Salz	0,5	0,5	0,5	0,5
optischer Aufheller	0,5	0,5	0,5	0,5
Parfüm	1,0	1,0	1,0	1,0
Enzymzubereitung	3,5	3,5	3,5	3,5
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2: Helligkeitswertunterschiede (Y-Werte)

Fleck	Textil	V1	V2	V3	E1
Salatsoße mit Pigment schwarz	Baumwolle	68,6	69,0	69,4	70,3
Johannisbrotgummi (locust bean gum) mit Pigment	Baumwolle	64,4	64,5	63,4	65,2

Patentansprüche

1. Fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- a) 2 bis 7 Gew.-% quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin;
- b) 2 bis 7 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyalkylenimin
- mit Alkylenoxiden;
- c) 5 bis 15 Gew.-% Alkylethersulfat;
- d) weniger als 10 Gew.-% Wasser;

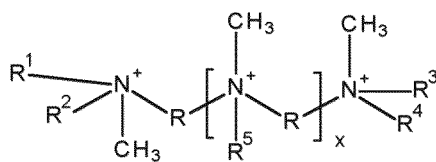
wobei

- das Gewichtsverhältnis von quaternisiertem ethoxysulfatierten Hexamethyldiamin zu polyalkoxyliertem Polyalkylenimin 2:1 bis 1:2 beträgt
- die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 12 Gew.-% Fettsäure aus der Gruppe Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und deren Mischungen enthält und
- Alkylethersulfat und Fettsäure in einem Gewichtsverhältnis von 3:2 bis 2:3 vorliegen.

2. Waschmittelzubereitung nach Anspruch 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2

bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin enthält.

3. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das quaternisierte ethoxysulfatierte Hexamethyldiamin ausgewählt ist aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I),

wobei R für Hexyl steht, R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M und (-O-CH₂-CH₂)_n-H stehen, wobei mindestens einer der Reste R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ für (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M steht, M für Wasserstoff oder ein Alkalimetallkation steht, n für eine Zahl von 15 bis 30 steht und x für eine Zahl von 0 bis 4 steht.

4. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 1 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin enthält.
5. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei Gewichtsverhältnis von quaternisiertes ethoxysulfatiertes Hexamethyldiamin zu polyalkoxyliertem Polyalkylenimin 3:2 bis 2:3, vorzugsweise 4:3 bis 3:4 beträgt.
6. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gesamttensidgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 45 Gew.-% aufweist.
7. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 6 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 11 Gew.-% Alkylethersulfat enthält.
8. Waschmittelportionseinheit umfassend
- eine Waschmittelzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7
 - einen wasserlöslichen Film, welcher die Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.
9. Waschmittelportionseinheit nach Anspruch 8, wobei die Waschmittelportionseinheit ein Volumen von 12 bis 22 ml, vorzugsweise von 12 bis 18 ml aufweist.
10. Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine Waschmittelzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eine Waschmittelportionseinheit nach einem der Ansprüche 8 oder 9 in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

Claims

1. Flowable detergent composition containing, based on its total weight,
- 2 to 7% by weight of quaternized ethoxysulfated hexamethylene diamine;
 - 2 to 7% by weight of polyalkoxylated polyalkyleneimine obtainable by reacting polyalkyleneimines with alkylene oxides;
 - 5 to 15% by weight of alkyl ether sulfate;
 - less than 10% by weight of water;

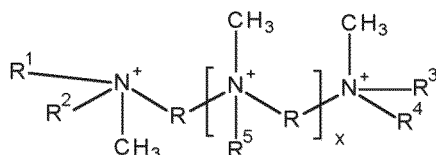
where

- the weight ratio of quaternized ethoxysulfated hexamethylene diamine to polyalkoxylated polyalkyleneimine is 2:1 to 1:2
- the detergent preparation contains, based on its total weight, 4 to 12% by weight of fatty acid from the group

consisting of caprylic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linoleic acid and mixtures thereof and

- alkyl ether sulfate and fatty acid are present in a weight ratio of 1:2 to 2:1.

2. Detergent composition according to claim 1, wherein the detergent composition contains, based on its total weight, 2 to 5% by weight, preferably 2 to 3% by weight quaternized ethoxysulfated hexamethylenediamine.
3. Detergent composition according to any one of the preceding claims, wherein the quaternized ethoxysulfated hexamethylenediamine is selected from compounds of the general formula (I)



(I),

where R is hexyl, R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ independently of one another are (-O-CH₂)_n-SO₃M and (-O-CH₂)_n-H, where at least one of the radicals R¹, R², R³, R⁴ and R⁵ are (-O-CH₂)_n-SO₃M, M is hydrogen or an alkali metal cation, n is a number from 15 to 30 and x is a number from 0 to 4.

4. Detergent composition according to any one of the preceding claims, wherein the detergent composition contains, based on its total weight, from 1 to 4% by weight, preferably from 2 to 3% by weight, of polyalkoxylated polyalkyleneimine.
5. Detergent composition according to any one of the preceding claims, wherein the weight ratio of quaternized ethoxysulfated hexamethylenediamine to polyalkoxylated polyalkyleneimine is 3:2 to 2:3, preferably 4:3 to 3:4.
6. Detergent composition according to any one of the preceding claims, wherein the detergent composition has a total surfactant content, based on its total weight, of from 30 to 60% by weight, preferably from 40 to 45% by weight.
7. Detergent composition according to any one of the preceding claims, wherein the detergent composition contains, based on its total weight, from 6 to 13% by weight, preferably from 7 to 11% by weight, of alkyl ether sulfate.
8. Detergent portion unit comprising
 - i) a detergent composition according to any one of claims 1 to 7
 - ii) a water-soluble film which completely encloses the detergent preparation.
9. Detergent portion unit according to claim 8, wherein the detergent portion unit has a volume of from 12 to 22 ml, preferably from 12 to 18 ml.
10. Process for textile cleaning, in which a detergent composition according to any one of claims 1 to 7 or a detergent portion unit according to any one of claims 8 or 9 is introduced into the wash liquor of a textile washing machine.

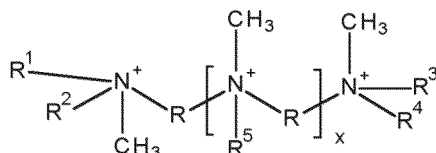
Revendications

1. Préparation détergente fluide contenant, par rapport à son poids total
 - a) 2 à 7 % en poids d'hexaméthylènediamine éthoxysulfatée quaternisée;
 - b) 2 à 7 % en poids de polyalkylèneimine polyalcoxylée, qui peut être obtenue par réaction de polyalkylèneimines avec des oxydes d'alkylène ;
 - c) 5 à 15 % en poids de sulfate d'alkyléther;
 - d) moins de 10 % en poids d'eau ;

où

- le rapport pondéral entre l'hexaméthylènediamine éthoxysulfatée quaternisée et la polyalkylèneimine polyalcoylée est de 2:1 à 1:2
- la préparation détergente contient, par rapport à son poids total, 4 à 12 % en poids d'acide gras du groupe acide caprylique, acide caprique, acide laurique, acide myristique, acide palmitique, acide stéarique, acide oléique, acide linoléique et leurs mélanges et
- alkyléthersulfate et acide gras sont présents dans un rapport pondéral de 1:2 à 2:1.

2. Préparation détergente selon la revendication 1, dans laquelle la préparation détergente contient, par rapport à son poids total, 2 à 5 % en poids, de préférence 2 à 3 % en poids hexaméthylènediamine éthoxysulfatée quaternisée .
3. Préparation détergente selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'hexaméthylènediamine éthoxysulfatée quaternisée est choisie parmi les composés de formule générale (I)



(I),

où R représente un hexyle, R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représentent indépendamment les uns des autres (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M und (-O-CH₂-CH₂)_n-H, au moins un des radicaux R¹, R², R³, R⁴ et R⁵ représentent (-O-CH₂-CH₂)_n-SO₃M représente un hydrogène ou un cation de métal alcalin, n représente un nombre de 15 à 30 et x représente un nombre de 0 à 4.

4. Préparation détergente selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la préparation détergente contient, par rapport à son poids total, de 1 à 4 % en poids, de préférence de 2 à 3 % en poids, de polyalkylèneimine polyalcoylée.
5. Préparation détergente selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le rapport pondéral entre l'hexaméthylènediamine éthoxysulfatée quaternisée et la polyalkylèneimine polyalcoylée est de 3:2 à 2:3, de préférence de 4:3 à 3:4.
6. Préparation détergente selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la préparation détergente présente, par rapport à son poids total, une teneur totale en agents tensioactifs de 30 à 60 % en poids, de préférence de 40 à 45 % en poids.
7. Préparation détergente selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la préparation détergente contient, par rapport à son poids total, de 6 à 13 % en poids, de préférence de 7 à 11 % en poids d'alkyléthersulfate.
8. Unité de dosage de détergent comprenant
 - i) une préparation détergente selon l'une quelconque des revendications 1 à 7
 - ii) un film soluble dans l'eau qui entoure complètement la préparation détergente.
9. Unité de portion de détergent selon la revendication 8, dans laquelle l'unité de portion de détergent présente un volume de 12 à 22 ml, de préférence de 12 à 18 ml.
10. Procédé de nettoyage de textiles, dans lequel une préparation détergente selon l'une des revendications 1 à 7 ou une unité de portion de détergent selon l'une des revendications 8 ou 9 est introduite dans le bain de lavage d'une machine à laver les textiles.

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

- US 7875583 B2 [0005]
- WO 2020064497 A1 [0005]
- WO 2014190131 A [0005]