



(11)

**EP 3 974 505 A1**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**30.03.2022 Patentblatt 2022/13**

(21) Anmeldenummer: **20198366.5**

(22) Anmeldetag: **25.09.2020**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C11D 1/72 (2006.01)**      **C11D 3/37 (2006.01)**  
**C11D 3/43 (2006.01)**      **C11D 17/04 (2006.01)**  
**C11D 3/20 (2006.01)**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C11D 17/043; C11D 1/72; C11D 3/3723;**  
**C11D 3/43; C11D 3/201; C11D 3/2044;**  
**C11D 3/2065; C11D 3/2068**

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

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

(72) Erfinder:  

- **Job, Mareile**  
**51375 Leverkusen (DE)**
- **Meier, Frank**  
**40589 Düsseldorf (DE)**
- **Schimanski, Eva**  
**41068 Mönchengladbach (DE)**
- **Bergmann-Dalkilic, Simone**  
**40629 Düsseldorf (DE)**

---

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

---

(57) Fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,  
a) 40 bis 80 Gew.-% Tensid,  
b) 5 bis 25 Gew.-% organisches Lösungsmittel;  
wobei die fließfähige Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht  
a1) 10 bis 30 Gew.-% nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate sowie,

a2) 1 bis 15 Gew.-% eines polyalkoxylierten Amins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, das erhältlich ist durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden enthält und Verfahren zur Textilreinigung unter Einsatz dieser Waschmittelzubereitungen.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tensid- und Polymer-basierte hochkonzentrierten Waschmittelzubereitung auf Grundlage organischer Lösungsmittelträgersysteme. 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 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 und hat ebenfalls Auswirkungen auf die Lagerstabilität dieser Mittel, insbesondere bei Lagerung unter Stressbedingungen, also überdurchschnittlich niedrigen oder überdurchschnittlich hohen Temperaturen.

**[0005]** Zur Verbesserung der Lagereigenschaften konzentrierter Flüssigformulierungen schlägt die deutsche Patentanmeldung DE 31 32 219 A1 den Einsatz von Tensidgemischen auf Basis von Sulfobetainen und quartären Ammoniumalkensulfonaten vor. In der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 674 A1 wird der Einsatz von Glyceridalkoxylaten zur Herstellung bei niedrigen Temperaturen stabiler Flüssigwaschmittel beschrieben.

**[0006]** Der Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, optisch ansprechende, konzentrierte Waschmittelportionseinheiten bereitzustellen, welche in einfacher und effizienter Weise herstellbar sind, bei geringer Dosiermenge gute Reinigungsleistungen aufweisen und unter anspruchsvollen Lagerbedingungen optisch, rheologisch und chemisch stabil sind.

**[0007]** Ein erster Anmeldungsgegenstand ist eine fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

- 30 a) 40 bis 80 Gew.-% Tensid,
- b) 5 bis 25 Gew.-% organisches Lösungsmittel;
- wobei die fließfähige Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

35 a1) 10 bis 30 Gew.-% nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate sowie,  
a2) 1 bis 15 Gew.-% eines polyalkoxylierten Amins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, das erhältlich ist durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden

40 enthält.

**[0008]** Die Waschmittelzubereitung ist unter Standardbedingungen (20°C, 1013 mbar) fließfähig.

**[0009]** Ein erster wesentlicher Bestandteil der Waschmittelzubereitung ist Tensid, welches zu 40 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise zu 50 bis 75 Gew.-% und insbesondere zu 55 bis 75 Gew.-% in der Waschmittelzubereitung enthalten ist.

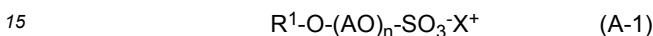
**[0010]** Zur Gruppe der Tenside werden die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können eines oder mehrere der genannten Tenside umfassen. Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Tensid mindestens ein anionisches Tensid.

**[0011]** Das anionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Atkansulfonaten, Estersulfonaten, Alk(en)ylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten und Mischungen daraus. Zusammensetzungen, die als anionisches Tensid C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-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<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate und die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierte Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

**[0012]** Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der

$C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole 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.

- 5 [0013] 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 Halbester 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.
- 10 [0014] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_7$ - $C_{21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Bevorzugt sind Alkylethersulfate mit der Formel (A-1)



[0015] In dieser Formel (A-1) steht  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste  $R^1$  der Formel (A-1) sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste  $R^1$  der Formel (A-1) 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.

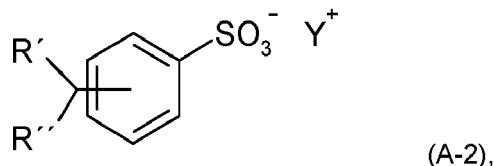
[0016] AO steht in Formel (A-1) für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n der Formel (A-1) ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt ist n 2, 3, 4, 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  $NH_4^+$ ,  $\frac{1}{2}Zn^{2+}$ ,  $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ ,  $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ ,  $\frac{1}{2}Mn^{2+}$ , und deren Mischungen.

[0017] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel (A-1) mit  $R^1$  = linear  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl, n = 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 und  $X^+$  =  $Na^+$  oder  $HOCH_2CH_2NH_3^+$ . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na Fettalkoholethersulfate oder Monoethanolamin Fettalkoholsulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 EO ( $R^1$  = linear  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkyl, n = 2 in Formel A-1).

[0018] 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 eingeengte Homogenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0019] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate und gegebenenfalls zusätzlich Fettalkoholethersulfate als anionisches Tensid.

[0020] Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn in der Zusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid der Formel (A-2) enthalten ist,



50 in der

$R'$  und  $R''$  unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten, und  $Y^+$  ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations (insbesondere  $Na^+$  oder  $HOCH_2CH_2NH_3^+$ ) bedeuten.

[0021] Zusammenfassend enthalten bevorzugte Waschmittelzubereitungen als Tensid mindestens anionisches Tensid, bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe bestehend aus  $C_{8-18}$ -Alkylbenzolsulfonaten,  $C_{8-18}$ -Olefinsulfonaten,  $C_{12-18}$ -Alkansulfonaten,  $C_{8-18}$ -Estersulfonaten,  $C_{8-18}$ -Alkylsulfaten,  $C_{8-18}$ -Alkenylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, insbesondere mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der  $C_{8-18}$ -Alkylbenzolsulfonate.

[0022] Als für die Stabilität und Reinigungsleistung vorteilhaft hat sich der Einsatz von Fettsäuren erwiesen. Bevorzugte

Waschmittelzubereitungen enthalten daher, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-% Fettsäure. Besonders bevorzugte 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.

**[0023]** Der Gewichtsanteil des anionischen Tensids am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% und insbesondere 25 bis 45 Gew.-%.

**[0024]** Die Waschmittelzubereitungen enthalten als einen weiteren wesentlichen Bestandteil nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate, deren Gewichtsanteil am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-% beträgt.

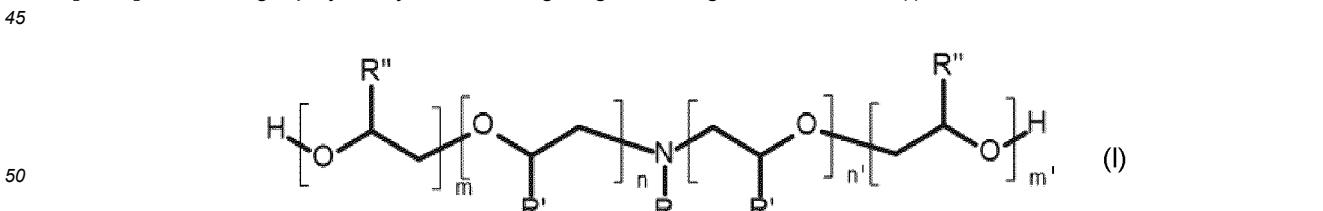
**[0025]** Bevorzugte Alkylethoxylate werden aus der Gruppe der ethoxylierten primären C<sub>8-18</sub>-Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären C<sub>8-18</sub>-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad ≥ 4, besonders bevorzugt der C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit 7 EO, der C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole mit 7 EO, der C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO, insbesondere der C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 7 EO oder der C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole mit 7 EO ausgewählt.

**[0026]** In Bezug auf die rheologischen Eigenschaften der Waschmittelzubereitung, deren Verarbeitbarkeit und Reinigungswirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, nichtionisches Tensid und anionisches Tensid in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 1:3, vorzugsweise von 3:2 bis 1:2 und insbesondere von 1:1 bis 2:3 einzusetzen.

**[0027]** Ein dritter wesentlicher Bestandteil der Waschmittelzubereitung ist ein spezifisches polyalkoxyliertes Amin mit einem Gewichtsanteil von 0,5 bis 10 Gew.-%. Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% polyalkoxyliertes Amin. Entsprechende Gewichtsanteile haben sich für die Lagerfähigkeit insbesondere jedoch für die Reinigungsleistung als vorteilhaft erwiesen.

**[0028]** Bevorzugte polyalkoxylierte Amine weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 1300 g/mol bis 6000 g/mol, insbesondere von 1400 g/mol bis 4500 g/mol auf. (Bei den hier und später gegebenenfalls für andere Polymere angegebenen mittleren Molekulargewichten handelt es sich um gewichtsmittlere Molekulargewichte M<sub>w</sub>, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie mit Hilfe eines RI-Detektors bestimmbar sind, wobei die Messung zweckmäßig gegen einen externen Standard erfolgt.) Zu ihrer Herstellung kann man in bekannter Weise von Ammoniak, einem Monoalkylamin, einem Monoalkyl-monoalkanolamin oder einem Monoalkyl-dialkanolamin oder einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin, beispielsweise Triethanolamin, Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropyl-diethanolamin, Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropyl-diisopropanolamin, Tripropanolamin, Triisopropanolamin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl)cyclohexylamin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl)cyclohexylamin, n-Butylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, Isopropylamin, sek-Butylamin, tert-Butylamin, Cyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, 2-Phenylethylamin und deren Mischungen, ausgehen, das mit einem Alkylenoxid, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen daraus, umgesetzt wird, insbesondere mit einer Mischung enthaltend Propylenoxid und vorzugsweise Ethylenoxid, besonders bevorzugt mit Propylenoxid. Bei den so erhältlichen polyalkoxylierten Aminen kann es sich um Block- oder Random-Strukturen handeln. Besonders bevorzugt ist unter anderem ein polyalkoxyliertes Amin, erhältlich durch Propoxylierung von Triethanolamin, bevorzugt mit einer Länge der drei Seitenarme von jeweils 15 Propylenoxid-Einheiten. Ebenfalls bevorzugt ist auch ein polyalkoxyliertes Amin, erhältlich durch Propoxylierung von Triisopropanolamin, bevorzugt mit einer Länge der drei Seitenarme von jeweils 15 Propylenoxid-Einheiten. Ebenfalls geeignet sind polyalkoxylierte Monoalkylamine mit einer linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe, wobei mit einem Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen daraus alkoxyliert wird, bevorzugt mit einer Mischung enthaltend Propylenoxid, besonders bevorzugt mit Propylenoxid. Bevorzugt ist auch ein polyalkoxyliertes Amin, erhältlich durch Propoxylierung von tert-Butylamin, bevorzugt mit einer Länge der zwei Seitenarme von jeweils 12 Propylenoxid-Einheiten.

**[0029]** Bevorzugte polyalkoxylierte Amine genügen der allgemeinen Formel (I),



50 in der R für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte oder gegebenenfalls cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder einer Gruppe -(CH<sub>2</sub>CHR'O)<sub>n''</sub>-(CH<sub>2</sub>CHR''O)<sub>m''</sub>-H steht,

55 R' und R'' unabhängig voneinander für H, CH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> stehen,

n, n' und n'' unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 30, vorzugsweise von 0 bis 10 und insbesondere 0 bis 5 stehen, und

m, m' und m'' unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 20 und insbesondere von

12 bis 16 stehen,

mit der Maßgabe, dass die Summe  $n + n' + n'' + m + m' + m''$  mindestens 14 ist, vorzugsweise im Bereich von 18 bis 100 und insbesondere im Bereich von 20 bis 70 liegt. Bevorzugt ist in den Verbindungen der Formel I mindestens einer der Reste R' und R'' eine CH<sub>3</sub>-Gruppe.

5

**[0030]** Die erfindungsgemäßen Waschmittelzubereitungen basieren auf einem organischen Lösungsmittelsystem. Bevorzugt enthält die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 10 bis 20 Gew.-% organisches Lösungsmittel.

10

**[0031]** Bevorzugte organische Lösungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropy-lenglykolmonoethylether, 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.

15

**[0032]** Neben organischen Lösungsmitteln können die Waschmittelzubereitungen als weiteren flüssigen Träger Wasser enthalten. Der Wassergehalt bevorzugter Waschmittelzubereitungen beträgt, bezogen auf deren Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 und 15 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 13 Gew.-% und ganz besonderes bevorzugt von 6 und 13 Gew.-%.

20

**[0033]** Bevorzugte Waschmittelzubereitungen weisen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gesamtlösungsmittelgehalt Der Gesamtgehalt an Lösungsmittel von 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 32 Gew.-% und insbesondere 6 bis 29 Gew.-% auf.

25

**[0034]** 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<sub>w</sub> im Bereich von 300 g/mol bis 10000 g/mol aufweist.

30

**[0035]** Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten als weitere fakultativen Bestandteil 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Enzymzubereitung.

35

**[0036]** 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.

40

**[0037]** Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinolyl-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 Phenylmethylsulfonylfuorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

45

**[0038]** Als weiteren bevorzugten fakultativen Bestandteil umfasst eine bevorzugte Waschmittelzusammensetzung 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung.

50

**[0039]** Neben den eigentlichen Duftstoffen umfasst die Duftstoffzubereitung beispielsweise Lösungsmittel, feste Trägermaterialien oder Stabilisatoren.

55

**[0040]** 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 Geruchindruck 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.

55

**[0041]** 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.

**[0042]** 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.

**[0043]** Bevorzugt werden Mischungen verschiedener Duftstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Ein derartiges Gemisch an Duftstoffen kann auch als Parfüm oder Parfümöl bezeichnet werden. Solche Parfümöle können auch natürliche Duftstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

**[0044]** Für die Verlängerung der Duftwirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, den Duftstoff zu verkapseln. In einer entsprechenden Ausführungsform wird zummindest 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.

**[0045]** Die Zusammensetzung einiger bevorzugter fließfähiger Waschmittelzubereitungen 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
Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 11	Formel 12	Formel 13	Formel 14
Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
Anionisches Tensid	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50	25 bis 45
polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 16	Formel 17	Formel 18	Formel 19
Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

**EP 3 974 505 A1**

	Formel 21	Formel 22	Formel 23	Formel 24	
5	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
	Anionisches Tensid <sup>3)</sup>	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50	25 bis 45
10	polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 26	Formel 27	Formel 28	Formel 29	
15	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
20	polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
25	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 31	Formel 32	Formel 33	Formel 34	
30	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
	Anionisches Tensid	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50	25 bis 45
35	polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 36	Formel 37	Formel 38	Formel 39	
40	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
45	polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
50	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 41	Formel 42	Formel 43	Formel 44	
55	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
	Anionisches Tensid <sup>3)</sup>	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50	25 bis 45

**EP 3 974 505 A1**

(fortgesetzt)

	Formel 41	Formel 42	Formel 43	Formel 44
5	polyalkoxylierten Amins <sup>1)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100

10

	Formel 46	Formel 47	Formel 48	Formel 49
15	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75
	Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30
	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20
20	Misc	ad 100	ad 100	ad 100

15  
20

	Formel 51	Formel 52	Formel 53	Formel 54
25	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75
	Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30
	Anionisches Tensid	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50
30	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100

30

	Formel 56	Formel 57	Formel 58	Formel 59
35	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30
40	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100

45

	Formel 61	Formel 62	Formel 63	Formel 64
50	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30
	Anionisches Tensid <sup>3)</sup>	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50
55	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100

50  
55

**EP 3 974 505 A1**

	Formel 66	Formel 67	Formel 68	Formel 69	
5	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
10	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 71	Formel 72	Formel 73	Formel 74	
15	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
20	Anionisches Tensid	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50	25 bis 45
	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
25	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

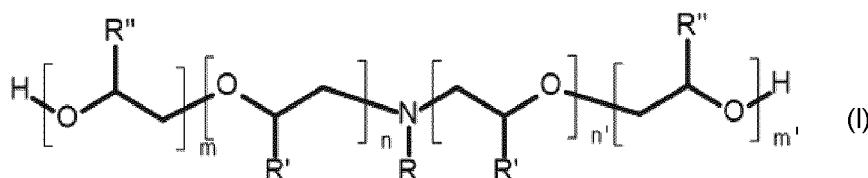
	Formel 76	Formel 77	Formel 78	Formel 79	
30	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
35	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 81	Formel 82	Formel 83	Formel 84	
40	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30
45	Anionisches Tensid <sup>3)</sup>	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50	25 bis 45
	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12	3 bis 8
	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20	10 bis 20
50	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13	6 bis 13
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 86	Formel 87	Formel 88	Formel 89	
55	Tensid insgesamt	40 bis 80	50 bis 75	50 bis 75	55 bis 75
	Alkylethoxylat <sup>2)</sup>	10 bis 30	10 bis 30	15 bis 30	20 bis 30

(fortgesetzt)

	Formel 86	Formel 87	Formel 88	Formel 89
5	Anionisches Tensid <sup>3)</sup>	20 bis 50	20 bis 50	20 bis 50
	polyalkoxylierten Amins <sup>4)</sup>	1 bis 15	2 bis 12	2 bis 12
10	organisches Lösungsmittel	5 bis 25	5 bis 20	10 bis 20
	Wasser	<20	1 bis 15	2 bis 13
15	Enzymzubereitung	2 bis 8	2 bis 8	3 bis 6
	Duftzubereitung	0,2 bis 4	0,2 bis 4	0,5 bis 3
20	Misc	ad 100	ad 100	ad 100
25	1) polyalkoxylierten Amins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w$ im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, das erhältlich ist durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden 2) Alkylethoxylat aus der Gruppe der ethoxylierten primären C <sub>8-18</sub> -Alkohole, vorzugsweise der C <sub>12-14</sub> -Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C <sub>9-11</sub> -Alkohole mit 7 EO, der C <sub>13-15</sub> -Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C <sub>13-15</sub> -Oxoalkohole mit 7 EO, der C <sub>12-18</sub> -Alkohole mit 5 EO oder 7 EO, insbesondere der C <sub>12-18</sub> -Fettalkohole mit 7 EO oder der C <sub>13-15</sub> -Oxoalkohole mit 7 EO 3) anionisches Tensid aus der Gruppe der C <sub>8-18</sub> -Alkylbenzolsulfonaten und der Fettsäuren 4) polyalkoxylierten Amins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht $M_w$ im Bereich von 1400 g/mol bis 4500 g/mol, das erhältlich ist durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden, wobei die polyalkoxylierten Amine der allgemeinen Formel (I) genügen,			



35 in der R für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte oder gegebenenfalls cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder einer Gruppe -(CH<sub>2</sub>CHR'O)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>CHR''O)<sub>m</sub>-H steht,  
R' und R'' unabhängig voneinander für H, CH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> stehen,  
n, n' und n'' unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 30, vorzugsweise von 0 bis 10 und insbesondere 0 bis 5 stehen, und  
40 m, m' und m'' unabhängig voneinander für Zahlen von 0 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 20 und insbesondere von 12 bis 16 stehen,  
mit der Maßgabe, dass die Summe n + n' + n'' + m + m' + m'' mindestens 14 ist, vorzugsweise im Bereich von 18 bis 100 und insbesondere im Bereich von 20 bis 70 liegt. Bevorzugt ist in den Verbindungen der Formel I mindestens einer der Reste R' und R'' eine CH<sub>3</sub>-Gruppe.

- 45 [0046] 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.  
[0047] 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 Copolymer (INCI: Styrol/Acrylates-Copolymer) und der anorganischen Salze, insbesondere aus der Gruppe der anorganischen Salze auf.  
[0048] Die Nephelometric Turbidity Unit (Nephelometrischer Trübungswert; NTU) wird häufig als Messwert für Trans-

parenz 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 getrübte Zusammensetzungen gemessen, wogegen niedrige Werte für klare Zusammensetzungen bestimmt werden.

**[0049]** 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.

**[0050]** Die optischen Vorteile der konzentrierten Waschmittelzubereitungen kommen insbesondere in Verpackungsmitteln zur Geltung, die ihrerseits transparent sind und einen direkten Blick auf die Waschmittelzusammensetzung ermöglichen. Neben transparenten Kunststoffflaschen werden zur Konfektionierung und Verpackung daher insbesondere transparente Beutel, insbesondere wasserlösliche transparente Beutel bevorzugt.

**[0051]** Die Viskosität (20°C, Brookfield DV-1 Prime Viskosimeter mit small sample adapter, Spindel 31, 30rpm in einer 10ml Probe) der Waschmittelzubereitung liegt vorzugsweise im Bereich von 150 bis 1200 mPas, vorzugsweise von 300 bis 800 mPas.

**[0052]** Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher eine Waschmittelportionseinheit umfassend

i) eine erfindungsgemäße Waschmittelzubereitung

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

**[0053]** 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.

**[0054]** Wasserlösliche Filme basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 gmol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 gmol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 gmol<sup>-1</sup> und insbesondere von 40.000 bis 80.000 gmol<sup>-1</sup> liegt.

**[0055]** Die Herstellung der Polyvinylalkohol und Polyvinylalkoholcopolymeren schließt in der Regel die Hydrolyse intermediären Polyvinylacetats ein. Bevorzugte Polyvinylalkohole und Polyvinylalkoholcopolymeren 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.

**[0056]** Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymeren umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymeren neben Vinylalkohol Sulfonsäuren wie die 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure (AMPS), Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus; unter den Estern sind C<sub>1-4</sub>-Alkylester oder -Hydroxyalkylester bevorzugt. Als weitere Monomere kommen ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren, beispielsweise Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Mischungen daraus in Betracht.

**[0057]** 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.

**[0058]** Die wasserlöslichen Filme können als weitere Inhaltsstoffe zusätzliche Wirk- oder Füllstoffe aber auch Weichmacher und/oder Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthalten.

**[0059]** Zur Gruppe der weiteren Wirkstoffe zählen dabei beispielsweise Materialien, welche die von dem Folienmaterial umschlossenen Inhaltsstoffe der Zubereitung (A) vor Zersetzung oder Desaktivierung durch Lichteinstrahlung schützen. Als besonders geeignet haben sich hier Antioxidantien, UV-Absorber und Fluoreszensfarbstoffe erwiesen.

**[0060]** Als Weichmacher können beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Sorbit oder deren Gemische eingesetzt werden.

**[0061]** Zur Verminderung ihrer Reibungskoeffizienten kann die Oberfläche des wasserlöslichen Films der Waschmittelportionseinheit optional mit feinem Pulver abgedeckt werden. Natriumaluminosilikat, Siliciumdioxid, Talk und Amylose sind Beispiele für geeignete Puderstoffe.

**[0062]** Bevorzugte wasserlösliche Filme eignen sich zur Verarbeitung in einer Tiefziehhapparatur.

**[0063]** Das Volumen der Waschmittelportionseinheit beträgt vorzugsweise von 10 bis 35 ml, insbesondere von 12 bis 18 ml.

**[0064]** 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.

[0065] Ein weiterer Anmeldungsgegenstand ist ein Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine zuvor beschriebenen Waschmittelzubereitung oder Waschmittelportionseinheit in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

5 [0066] In bevorzugten Verfahrensvarianten wird die Waschmittelzubereitung oder die Waschmittelportionseinheit direkt in die Trommel oder in die Einspülshublade der Textilwaschmaschine dosiert.

[0067] Das maschinelle Textilwaschverfahren erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 95°C, bevorzugt von 30°C bis 60°C.

[0068] Durch diese Anmeldung werden u.a. die folgenden Gegenstände bereitgestellt:

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

- a) 40 bis 80 Gew.-% Tensid,
- b) 5 bis 25 Gew.-% organisches Lösungsmittel;

15 wobei die fließfähige Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

- a1) 10 bis 30 Gew.-% nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate sowie,
- a2) 1 bis 15 Gew.-% eines polyalkoxylierten Amins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, das erhältlich ist durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden enthält.

20 2. Waschmittelzubereitung nach Punkt 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 50 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 75 Gew.-% Tensid enthält.

25 3. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 20 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 45 Gew.-% anionisches Tensid enthält.

30 4. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung als Tensid mindestens ein anionisches Tensid, bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe bestehend aus C<sub>8-18</sub>-Alkylbenzolsulfonaten, C<sub>8-18</sub>-Olefinsulfonaten, C<sub>12-18</sub>-Alkansulfonaten, C<sub>8-18</sub>-Estersulfonaten, C<sub>8-18</sub>-Alkylsulfaten, C<sub>8-18</sub>-Alkenylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, insbesondere mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der C<sub>8-18</sub>-Alkylbenzolsulfonate enthält.

35 5. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-% Fettsäure enthält.

40 6. Waschmittelzubereitung nach Punkt 5, wobei die Fettsäure aus der Gruppe Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und deren Mischungen ausgewählt ist.

7. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung nichtionisches Tensid und anionisches Tensid in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 1:3, vorzugsweise von 3:2 bis 1:2 und insbesondere von 1:1 bis 2:3 enthält.

45 8. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate enthält.

50 9. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei das Alkylethoxylat ausgewählt ist aus der Gruppe der ethoxylierten primären C<sub>8-18</sub>-Alkohole, vorzugsweise der C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit 7 EO, der C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole mit 7 EO, der C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO, insbesondere der C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 7 EO oder der C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole mit 7 EO.

55 10. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% polyalkoxyliertes Amin enthält.

11. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei das polyalkoxylierte Amin ein gewichtsmitt-

leres Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 1300 g/mol bis 6000 g/mol, insbesondere von 1400 g/mol bis 4500 g/mol aufweist.

5 12. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthält.

10 13. Waschmittelzubereitung nach Punkt 12, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, 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 und deren Mischungen.

15 14. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 32 Gew.-% und insbesondere 6 bis 29 Gew.-% Lösungsmittel enthält.

20 15. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 und 15 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 13 Gew.-% und ganz besonderes bevorzugt von 6 und 13 Gew.-% Wasser enthält.

25 16. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Enzymzubereitung enthält.

17. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung enthält.

30 18. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung eine Viskosität (20°C, Brookfield DV-1 Prime Viskosimeter mit small sample adapter, Spindel 31, 30rpm in einer 10ml Probe) von 150 bis 1200 mPas, vorzugsweise von 300 bis 800 mPas aufweist.

35 19. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung eine Trübung (HACH Turbidimeter 2100Q, 20°C, 10 ml Küvette) unterhalb 100 NTU, vorzugsweise unterhalb 50 NTU und insbesondere unterhalb 20 NTU aufweist.

20. Waschmittelportionseinheit umfassend

- 40 i) eine Waschmittelzubereitung nach einem der Punkte 1 bis 19  
ii) einen wasserlöslichen Film, welcher die Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.

21. Waschmittelportionseinheit nach Punkt 20, wobei die Waschmittelportionseinheit ein Volumen von 10 bis 35 ml, vorzugsweise von 12 bis 18 ml aufweist.

45 22. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelportionseinheit eine bis vier Aufnahmekammern, vorzugsweise 3 oder vier Aufnahmekammern aufweist.

23. Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine Waschmittelzubereitung nach einem der Punkte 1 bis 19 oder eine Waschmittelportionseinheit nach einem der Punkte 20 bis 22 in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

#### **Patentansprüche**

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

- a) 40 bis 80 Gew.-% Tensid,

b) 5 bis 25 Gew.-% organisches Lösungsmittel;  
wobei die fließfähige Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

5 a1) 10 bis 30 Gew.-% nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate sowie,  
a2) 1 bis 15 Gew.-% eines polyalkoxylierten Amins mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, das erhältlich ist durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden

10 enthält.

15 2. Waschmittelzubereitung nach Anspruch 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethoxylate enthält.

20 3. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Alkylethoxylat ausgewählt ist aus der Gruppe der ethoxylierten primären C<sub>8-18</sub>-Alkohole, vorzugsweise der C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit 7 EO, der C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole mit 7 EO, der C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO, insbesondere der C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 7 EO oder der C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohole mit 7 EO.

25 4. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% organisches Lösungsmittel enthält.

30 5. Waschmittelzubereitung nach Anspruch 4, wobei das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, 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 und deren Mischungen.

35 6. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 und 15 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 13 Gew.-% und ganz besonderes bevorzugt von 6 und 13 Gew.-% Wasser enthält.

40 7. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung eine Trübung (HACH Turbidimeter 2100Q, 20°C, 10 ml Küvette) unterhalb 100 NTU, vorzugsweise unterhalb 50 NTU und insbesondere unterhalb 20 NTU aufweist.

45 8. Waschmittelportionseinheit umfassend

i) eine Waschmittelzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 7  
ii) einen wasserlöslichen Film, welcher die Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.

50 9. Waschmittelportionseinheit nach Anspruch 8, wobei die Waschmittelportionseinheit ein Volumen von 10 bis 35 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.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 20 19 8366

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betriefft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)		
10 X	WO 2017/133879 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; CONOPCO INC D/B/A UNILEVER [US]) 10. August 2017 (2017-08-10) * Seite 1, Zeile 21 - Zeile 30; Beispiele * -----	1-10	INV. C11D1/72 C11D3/37 C11D3/43 C11D17/04  ADD. C11D3/20		
15 X	DE 10 2014 218953 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 24. März 2016 (2016-03-24) * Absätze [0116] - [0125]; Tabelle 2 *	1-6,8-10			
20 A	EP 2 924 105 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 30. September 2015 (2015-09-30) * Absatz [0122] *	1-10			
25 A	EP 2 014 753 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 14. Januar 2009 (2009-01-14) * Beispiele *	1-10			
30 A	EP 3 202 878 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 9. August 2017 (2017-08-09) * Beispiele *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)		
35 T	WO 2006/086492 A1 (BASF AG [DE]; FRIEDRICH KLAUS J [US] ET AL.) 17. August 2006 (2006-08-17) * Beispiel 1 *	-----	C11D		
40					
45					
50 1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
55	<table border="1"> <tr> <td>Recherchenort Den Haag</td> <td>Abschlußdatum der Recherche 19. März 2021</td> <td>Prüfer Grittern, Albert</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 19. März 2021	Prüfer Grittern, Albert	EPO FORM 1503 03/82 (P04003)
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 19. März 2021	Prüfer Grittern, Albert			

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

EP 20 19 8366

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-03-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	WO 2017133879 A1	10-08-2017	KEINE	
15	DE 102014218953 A1	24-03-2016	DE 102014218953 A1 EP 3194548 A1 WO 2016042130 A1	24-03-2016 26-07-2017 24-03-2016
20	EP 2924105 A1	30-09-2015	AU 2015236035 A1 CA 2940229 A1 CN 106164238 A EP 2924105 A1 JP 2017515926 A KR 20160111497 A US 2015275154 A1 WO 2015148763 A1	08-09-2016 01-10-2015 23-11-2016 30-09-2015 15-06-2017 26-09-2016 01-10-2015 01-10-2015
25	EP 2014753 A1	14-01-2009	EP 2014753 A1 JP 2010532813 A US 2009014029 A1 WO 2009007941 A2	14-01-2009 14-10-2010 15-01-2009 15-01-2009
30	EP 3202878 A1	09-08-2017	CA 3013074 A1 EP 3202878 A1 JP 2019508538 A US 2017226449 A1 WO 2017136512 A1	10-08-2017 09-08-2017 28-03-2019 10-08-2017 10-08-2017
35	WO 2006086492 A1	17-08-2006	EP 1856183 A1 EP 1856184 A1 JP 4785869 B2 JP 2008530277 A JP 2008530278 A US 2009069501 A1 US 2010216949 A1 WO 2006086485 A1 WO 2006086492 A1	21-11-2007 21-11-2007 05-10-2011 07-08-2008 07-08-2008 12-03-2009 26-08-2010 17-08-2006 17-08-2006
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 3132219 A1 [0005]
- DE 10027674 A1 [0005]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- M. BENDER et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88 (24), 5890-5913 [0037]