

(19)



(11)

EP 4 234 667 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.08.2023 Patentblatt 2023/35

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C11D 1/83 ^(2006.01) **C11D 3/20** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23151653.5**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C11D 3/201; C11D 1/83; C11D 3/2044;
C11D 3/2065; C11D 17/0008

(22) Anmeldetag: **16.01.2023**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

(72) Erfinder:
• **Vockenroth, Inga Kerstin**
40227 Düsseldorf (DE)
• **Sanchez Bastardo, Nuria**
45147 Essen (DE)

(30) Priorität: **24.02.2022 DE 102022201910**

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

(57) Fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,
a) Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 5 bis 25 Gew.-%;

wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin 0,9 bis 5,0 beträgt und Waschverfahren unter Einsatz dieser Waschmittelzubereitung.

EP 4 234 667 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine fließfähige Waschmittelzubereitung auf Grundlage eines spezifischen Lösungsmittelsystems. Weiterhin betrifft die Anmeldung ein Verfahren zum Waschen von Textilien unter Verwendung der Waschmittelzubereitung.

[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 Reinigungsverfahren 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. Eine mangelnde physikalische Lagerstabilität ist für den Verbraucher als Eintrübung, Ausfällung oder Phasentrennung sichtbar und vermindert das Vertrauen in die Produktwirkung. Eine Möglichkeit, physikalischen Instabilitäten entgegenzuwirken, besteht in der Erhöhung des Lösungsmittelanteils der Flüssigwaschmittel, insbesondere auch in der Erhöhung des Anteils organischer Lösungsmittel. Da eine solche Verfahrensweise dem eigentlichen Ziel der Aufkonzentration diametral entgegen steht, ist sie nicht bevorzugt.

[0005] Der Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, leistungsstarke fließfähige Waschmittelzubereitungen bereitzustellen, welche in einfacher und effizienter Weise herstellbar sind, eine gute Lagerfähigkeit aufweisen und sich insbesondere durch gute Reinigungsergebnisse auszeichnen.

[0006] Ein erster Anmeldungsgegenstand ist eine fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,

a) Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 5 bis 25 Gew.-%; wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin 0,9 bis 5,0 beträgt.

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

[0008] Überraschenderweise hat sich bei einem Einsatz von Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ein Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin von 0,9 bis 5,0 als vorteilhaft für die Produktoptik, insbesondere die Transparenz und Phasenstabilität der fließfähigen Waschmittelzubereitung erwiesen.

[0009] Als besonders vorteilhaft haben sich Waschmittelzubereitungen erwiesen, welche, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 10 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 20 Gew.-% enthalten.

[0010] Das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin von 1,5 bis 3,5 beträgt vorzugsweise von 2 bis 3.

[0011] Neben den drei genannten Lösungsmitteln kann die Waschmittelzubereitung weitere organische Lösungsmittel enthalten. Zur Gruppe dieser weiteren organischen Lösungsmittel zählen beispielsweise-Propanol, i-Propanol, Butanol, Glykol, Butandiol, Methylpropandiol, 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. Die zur Neutralisation gegebenenfalls in der Waschmittelzubereitung enthaltener Aniontenside eingesetzten organischen Amine wie das Monoethanolamin werden nicht der Gruppe der organischen Lösungsmittel zugerechnet.

[0012] Da es sich erwiesen hat, dass allein durch Zusatz der drei organischen Lösungsmittel Ethanol, 1,2-Propandiol und Glycerin eine vorteilhafte Produktoptik erzielt werden kann, werden wegen ihrer geringeren rezepturellen Komplexität Waschmittelzubereitungen bevorzugt, die neben Ethanol, 1,2-Propandiol und Glycerin weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere keine weiteren organische Lösungsmittel enthalten.

[0013] Neben den organischen Lösungsmitteln wird als weiteres Lösungsmittel vorzugsweise Wasser eingesetzt. Der Einsatz wässrig-organischer Lösungsmittelsysteme hat sich für die Herstellbarkeit und Lagerfähigkeit als besonders vorteilhaft erwiesen und ist daher bevorzugt.

[0014] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 5 bis 20 Gew.-%, vorzugs-

weise 7 bis 15 Gew.-% Wasser.

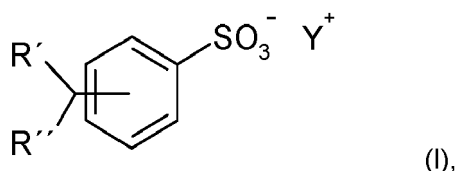
[0015] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 35 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% Tensid.

[0016] 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 Tensid aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside.

[0017] 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.

[0018] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 12 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-% und insbesondere 18 bis 26 Gew.-% anionisches Tensid.

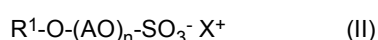
[0019] Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn in der Zusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid der Formel (I) enthalten ist,



in der

R' und R" unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 8 bis 18, 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 Monoethanolamin) bedeuten.

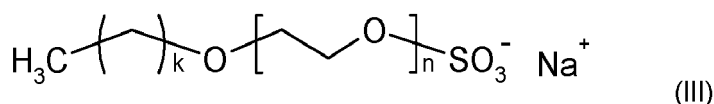
[0020] Zur Gruppe der Alkylethersulfate zählen die Fettalkoholethersulfate, beispielsweise die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-11-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-18-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Bevorzugt sind Alkylethersulfate mit der Formel (II)



[0021] 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.

[0022] AO steht in Formel (II) für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n der Formel (I) 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⁺, wobei Na⁺ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X⁺ können ausgewählt sein aus NH₄⁺, ½ Zn²⁺, ½ Mg²⁺, ½ Ca²⁺, ½ Mn²⁺, und deren Mischungen sowie primären, sekundären Aminen, insbesondere Monoethanolamin.

[0023] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel (III)



mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na Fettalkoholethersulfate mit 12 bis 18 C-Atomen und 2 EO ($k = 11$ bis 13 , $n = 2$ in Formel III). Der angegebene Ethoxyierungsgrad stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein kann. Die angegebenen Alkoxyierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoxyate/Ethoxyate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0024] Zusammenfassend enthalten bevorzugte Waschmittelzubereitungen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 12 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-% und insbesondere 18 bis 26 Gew.-% anionisches Tensid aus der Gruppe der C_{8-18} -Alkylbenzolsulfonate und Alkylethersulfate, vorzugsweise aus der Gruppe der C_{8-18} -Alkylbenzolsulfonate.

[0025] 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 nicht der Gruppe der anionischen Tenside zugerechnet.

[0026] Die Waschmittelzubereitungen enthalten als einen weiteren bevorzugten optionalen Bestandteil nichtionisches Tensid. Dessen Gewichtsanteil am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt bevorzugt 12 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-% und insbesondere 18 bis 26 Gew.-%.

[0027] Bevorzugt ist insbesondere der Einsatz nichtionischen Tensids aus der Gruppe der Alkylethoxyate, wobei bevorzugte Alkylethoxyate aus der Gruppe der ethoxylierten primären C_{8-18} -Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären C_{8-18} -Alkohole mit einem Alkoxyierungsgrad ≥ 4 , besonders bevorzugt der C_{12-14} -Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C_{9-11} -Alkohole mit 7 EO, der C_{13-15} -Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C_{13-15} -Oxoalkohole mit 7 EO, der C_{12-18} -Alkohole mit 5 EO oder 7 EO, insbesondere der C_{12-18} -Fettalkohole mit 7 EO oder der C_{13-15} -Oxoalkohole mit 7 EO ausgewählt werden.

[0028] Zusammenfassend enthalten bevorzugte Waschmittelzubereitungen nichtionisches Tensid aus der Gruppe der ethoxylierten primären C_{8-18} -Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären C_{8-18} -Alkohole mit einem Alkoxyierungsgrad ≥ 4 , besonders bevorzugt der C_{12-14} -Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, der C_{9-11} -Alkohole mit 7 EO, der C_{13-15} -Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, der C_{13-15} -Oxoalkohole mit 7 EO, der C_{12-18} -Alkohole mit 5 EO oder 7 EO, insbesondere der C_{12-18} -Fettalkohole mit 7 EO oder der C_{13-15} -Oxoalkohole mit 7 EO.

[0029] 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 1:2, vorzugsweise von 3:2 bis 2:3 einzusetzen.

[0030] Aufgrund ihrer verbesserten Reinigungswirkung werden Waschmittelzubereitungen bevorzugt, die als weitere fakultativen Bestandteil 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-% Enzymzubereitung enthalten.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Es ist bevorzugt, wenn die Waschmittelzubereitung mindestens eine Enzym-Zubereitung, vorzugsweise mindestens 3 Enzymzubereitungen von Enzymen aus der Gruppe Lipase, Amylase, Protease, Cellulase, Zubereitungen eines pektinolytischen Enzyms und Endoglucanase enthält.

[0034] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Waschmittelzubereitung mindestens eine Lipase-Zubereitung enthält. Erfindungsgemäß bevorzugte Lipasen werden ausgewählt aus mindestens einem Enzym der Gruppe, die gebildet wird aus Triacylglycerol-Lipase (E.C. 3.1.1.3), und Lipoprotein-Lipase (E.C. 3.1.1.34) und Monoglycerid-Lipase (E.C. 3.1.1.23).

[0035] Erfindungsgemäß bevorzugte Lipasen-Zubereitungen sind die von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals

unter den Bezeichnungen Lipase M-AP10[®], Lipase LE[®] und Lipase F[®] (auch Lipase JV[®]) vertriebenen Handelsprodukte. Die Lipase F[®] ist beispielsweise natürlicherweise in *Rhizopus oryzae* vorhanden. Die Lipase M-AP10[®] ist beispielsweise natürlicherweise in *Mucor javanicus* vorhanden.

[0036] Eine höchst bevorzugte Lipase ist kommerziell unter dem Handelsnamen Lipex[®] von dem Unternehmen Novozymes (Dänemark) zu beziehen und vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Waschmittelzubereitungen einsetzbar. Besonders bevorzugt ist hierbei die Lipase Lipex[®] 100 L.

[0037] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen sind dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, Lipase-Zubereitung enthalten.

[0038] Die Waschmittelzubereitungen enthalten vorzugsweise mindestens eine Amylase, insbesondere eine α -Amylase. α -Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren als Enzym interne α -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Beispielhaft können die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* und aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen genannt werden. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter der Handelsbezeichnung Termamyl[®] und von der Firma Genencor unter der Handelsbezeichnung Purastar[®]ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylasen sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl[®] und Termamyl[®]ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar[®]OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase[®] erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN[®] vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG[®] und Novamyl[®], ebenfalls von der Firma Novozymes. Beispiele für α -Amylasen aus anderen Organismen sind die unter den Handelsnamen Fungamyl[®] von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae*.

[0039] Der Gewichtsanteil der Amylase-Zubereitung, insbesondere der Amylase-Zubereitung am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%.

[0040] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn in der Waschmittelzubereitung als Enzym mindestens eine Protease enthalten ist. Eine Protease ist ein Enzym, das Peptidbindungen mittels Hydrolyse spaltet. Jedes der Enzyme aus der Klasse E.C. 3.4 fällt erfindungsgemäß darunter (umfassend jede der darunterfallenden dreizehn Unterklassen). "Proteaseaktivität" liegt erfindungsgemäß vor, wenn das Enzym proteolytische Aktivität besitzt (EC 3.4). Verschiedenartige Proteaseaktivitäts-Typen sind bekannt: Die drei Haupttypen sind: Trypsin-artig, wobei eine Spaltung des Amidesubstrates nach den Aminosäuren Arg oder Lys bei P1 erfolgt; Chymotrypsin-artig, wobei eine Spaltung nach einer der hydrophoben Aminosäuren bei P1 erfolgt; und Elastase-artig, wobei eine Spaltung des Amidsubstrates nach Ala bei P1 erfolgt.

[0041] Überraschenderweise wurde festgestellt, dass eine Protease vom Typ der alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder eine hierzu hinreichend ähnliche Protease (bezogen auf die Sequenzidentität), die mehrere dieser Veränderungen in Kombination aufweist, besonders für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Waschmittelzubereitungen geeignet und darin vorteilhafterweise verbessert stabilisiert wird. Vorteile des Einsatzes dieser Protease ergeben sich somit insbesondere hinsichtlich der Waschleistung und/oder der Stabilität.

[0042] Ganz besonders bevorzugt, enthält die erfindungsgemäße Waschmittelzubereitung Protease vom Typ der alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 oder eine hierzu hinreichend ähnliche Protease (bezogen auf die Sequenzidentität), die mehrere dieser Veränderungen in Kombination aufweist,

[0043] Der Gewichtsanteil der Protease-Zubereitung am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise, 0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 2 Gew.-%.

[0044] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten als optionalen Bestandteil, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weiterhin 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,4 Gew.-% einer Zubereitung eines pektinolytischen Enzyms.

[0045] Zu den pektinolytischen Enzymen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektinase, Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinoesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, 20 Endopolygalacturonase, Pektolase, Pektinhydrolase, Pektin-Polygalacturonase, Endo-Polygalacturonase, Poly- α -1,4-Galacturonid Glycanohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4-a-Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonanase, Exopoly-DGalacturonase, Exopoly- α -Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder 25 Exopolygalacturanosidase. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Pektatlyasen.

[0046] Innerhalb der EC-Klassifikation der Enzyme, dem numerischen Klassifikationssystem für Enzyme, sind die pektinolytischen Enzyme insbesondere zugehörig zu den Enzymklassen (engl. "Enzyme Commission number") EC 3.1.1.11, EC 3.2.1.15, EC 3.2.1.67 und EC 3.2.1.82 und zählen folglich zur dritten der sechs Enzymhauptklassen, den 10 Hydrolasen (E.C.3. hierunter zu den Glycosylasen (E.C. 3.2.-.-) und wiederum hierunter zu den Glycosidasen (E.C. 3.2.1.-), d.h. Enzymen, die O- und/oder S-Glycosyl-Verbindungen hydrolysieren. Pektinolytische Enzyme wirken folglich insbesondere gegen Rückstände auf Geschirr, die Pektinsäure und/oder andere Galakturonane enthalten, und katalysieren deren Hydrolyse.

[0047] Pektatlyasen im Sinne der Erfindung sind Enzyme, welche die nichthydrolytische Spaltung von Pektat nach einem Endo-Mechanismus katalysieren.

[0048] Beispiele für geeignete pektinolytische Enzyme sind die unter den Handelsbezeichnungen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von dem Unternehmen Novozymes, unter den Handelsbezeichnungen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, 30 Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von dem Unternehmen AB Enzymes und unter der Handelsbezeichnung Pyrolase® von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlichen Enzyme und Enzym-Zubereitungen.

[0049] Als bevorzugten Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung, 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% einer Mannanase-Zubereitung.

[0050] Eine Mannanase katalysiert die Hydrolyse von 1,4-beta-D- mannosidischen Bindungen in Mannanen, Galactomannanen, Glucomannanen und Galactoglucomannanen. Besagte Mannanasen werden gemäß Enzym Nomenklatur als E.C. 3.2.1.78 klassifiziert.

[0051] Die für den Anspruchsgegenstand kennzeichnenden Xanthanasen und Mannanasen sind vorzugsweise Bestandteile eines umfassenderen Enzymsystems. In einer aufgrund ihrer verbesserten Reinigungsleistung bevorzugten Ausführungsform enthält die Waschmittelzubereitung daher zusätzlich zur Xanthanase- und Mannanase-Zubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weiterhin 2 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Enzymzubereitung.

[0052] Als weiteren bevorzugten fakultativen Bestandteil enthalten die Waschmittelzubereitungen eine Cellulase-Zubereitung. Für Cellulasen können synonyme Begriffe verwendet werden, insbesondere Endoglucanase, Endo-1,4-beta-Glucanase, Carboxymethylcellulase, Endo-1,4-beta-D-Glucanase, beta-1,4-Glucanase, beta-1,4-Endoglucanhydrolase, Cellulodextrinase oder Avicelase. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine Cellulase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von 1,4-β-D-glucosidischen Bindungen in Cellulose.

[0053] Erfindungsgemäß geeignete Cellulasen (Endoglucanasen, EG) umfassen beispielsweise pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Zusammensetzungen, welche von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten werden. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus Humicola insolens DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus Melanocarpus basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen sind aus Bacillus sp. CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus Bacillus sp. CBS 670.93 von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge®Neutra.

[0054] Der Gewichtsanteil der Cellulase-Zubereitung am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%.

[0055] Als bevorzugten optionalen Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung ein Phosphonat.

[0056] Der Gewichtsanteil des Phosphonats am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%.

[0057] Als Phosphonat-Verbindung wird vorzugsweise ein Phosphonat aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonate, bevorzugt aus der Gruppe der Aminoalkanphosphonate und insbesondere aus der Gruppe Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP), insbesondere aus der Gruppe Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) ausgewählt.

[0058] Als zusätzlichen bevorzugten Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung ein polyalkoxyliertes Polyalkylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyalkylenimininen mit Alkylenoxiden. Aufgrund ihrer Reinigungsleistung besonders bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin.

[0059] 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 Mw 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 entsprechender Epoxide zugänglich.

[0060] 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.

[0061] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen sind vorzugsweise frei von Copolymeren mit hydrophoben Seitenketten, insbesondere frei von hydrophob modifizierten Polyacrylaten. Bevorzugte Waschmittelzubereitungen sind frei von Laurylmethacrylat-Copolymeren, insbesondere frei von Copolymeren der Acrylsäure mit Laurylmethacrylat.

[0062] Als weiteren fakultativen Bestandteil umfasst eine bevorzugte Waschmittelzubereitung 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung.

[0063] Neben den eigentlichen Duftstoffen umfasst die Duftstoffzubereitung beispielsweise Lösungsmittel, feste Trägermaterialien oder Stabilisatoren.

[0064] 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 Geruchseindruck 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] 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.

[0069] 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). Die Waschmittelzubereitungen werden mit besonderem Vorzug als Waschmittelportionseinheiten konfektioniert, bei denen die Waschmittelzubereitung vollständig von einem wasserlöslichen Film umschlossen wird. Die Waschmittelzubereitungen sind vorzugsweise frei ist von Copolymeren mit hydrophoben Seitenketten, insbesondere frei ist von Copolymeren der Acrylsäure mit Laurylmethacrylat.

	Formel 1	Formel 2	Formel 3	Formel 4
Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20

EP 4 234 667 A1

(fortgesetzt)

		Formel 1	Formel 2	Formel 3	Formel 4
5	Tensid	35 bis 55	35 bis 55	40 bis 50	40 bis 50
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 6	Formel 7	Formel 8	Formel 9
10	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
	Tensid	35 bis 55	35 bis 55	40 bis 50	40 bis 50
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
15	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 11	Formel 12	Formel 13	Formel 14
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
20	Tensid	35 bis 55	35 bis 55	40 bis 50	40 bis 50
	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
25	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 16	Formel 17	Formel 18	Formel 19
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
30	Tensid	35 bis 55	35 bis 55	40 bis 50	40 bis 50
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
35	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 21	Formel 22	Formel 23	Formel 24
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
40	Tensid	35 bis 55	35 bis 55	40 bis 50	40 bis 50
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
45	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 26	Formel 27	Formel 28	Formel 29
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
50	Tensid	35 bis 55	35 bis 55	40 bis 50	40 bis 50
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
55	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
	polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ²⁾	0,5 bis 10	0,5 bis 10	2 bis 8	2 bis 8
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15

EP 4 234 667 A1

(fortgesetzt)

		Formel 26	Formel 27	Formel 28	Formel 29
5	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 31	Formel 32	Formel 33	Formel 34
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
	Anionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
10	Nichtionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
15		Formel 36	Formel 37	Formel 38	Formel 39
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
	Anionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
	Nichtionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
20	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
25		Formel 41	Formel 42	Formel 43	Formel 44
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
	Anionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
	Nichtionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
30	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
35		Formel 46	Formel 47	Formel 48	Formel 49
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
	Anionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
	Nichtionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
40	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
45	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
		Formel 51	Formel 52	Formel 53	Formel 54
	Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
	Anionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
50	Nichtionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
	Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
	Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
55	Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
	Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
	Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

(fortgesetzt)

	Formel 56	Formel 57	Formel 58	Formel 59
Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin ¹⁾	5 bis 25	10 bis 22	10 bis 22	15 bis 20
Anionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
Nichtionisches Tensid	12 bis 30	15 bis 28	15 bis 28	18 bis 26
Fettsäure	4 bis 12	4 bis 12	4 bis 12	6 bis 10
Enzym-Zubereitung	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,2 bis 5	0,5 bis 4
Phosphonat	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,1 bis 3	0,2 bis 1
polyalkoxyliertes Polyalkylenimin ²⁾	0,5 bis 10	0,5 bis 10	2 bis 8	2 bis 8
Wasser	5 bis 20	5 bis 20	7 bis 15	7 bis 15
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
¹⁾ Mischung, umfassend Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin, wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin zwischen 0,9 und 5,0, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 und insbesondere von 2 bis 3 beträgt. ²⁾ polyalkoxyliertes Polyalkylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyalkylenimininen mit Alkylenoxiden.				

[0070] 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.

[0071] 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.

[0072] Ein weiterer bevorzugter Gegenstand dieser Anmeldung ist daher eine Waschmittelportionseinheit umfassend

i) eine erfindungsgemäße Waschmittelzubereitung

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

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] 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.

[0076] 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.

[0077] 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.

[0078] Die wasserlöslichen Filme können als weitere Inhaltsstoffe zusätzliche Wirk- oder Füllstoffe aber auch Weich-

macher und/oder Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthalten.

[0079] 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.

[0080] Als Weichmacher können beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Sorbit oder deren Gemische eingesetzt werden.

[0081] 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.

[0082] Bevorzugte wasserlösliche Filme eignen sich zur Verarbeitung in einer Tiefziehapparatur.

[0083] Das Volumen der Waschmittelportionseinheit beträgt vorzugsweise von 12 bis 22 ml, insbesondere von 12 bis 18 ml.

[0084] Bevorzugte Waschmittelportionseinheit weisen eine bis vier Aufnahmekammern, vorzugsweise drei oder vier Aufnahmekammern auf. Bei Waschmittelportionseinheiten mit zwei oder mehr Aufnahmekammern ist vorzugsweise mindestens eine der Aufnahmekammern, vorzugsweise die Mehrzahl der Aufnahmekammern transparent.

[0085] Ein weiterer Anmeldungsgegenstand ist ein Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine zuvor beschriebenen Waschmittelzubereitung oder Waschmittelportionseinheit in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

[0086] In bevorzugten Verfahrensvarianten wird die Waschmittelzubereitung oder die Waschmittelportionseinheit direkt in die Trommel oder in die Einspülshublade der Textilwaschmaschine dosiert.

[0087] Das maschinelle Textilwaschverfahren erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 60°C, bevorzugt von 30°C bis 45°C.

[0088] Durch diese Anmeldung werden u.a. die folgenden Gegenstände bereitgestellt:

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

a) Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 5 bis 25 Gew.-%; wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin zwischen 0,9 und 5,0 beträgt.

2. Waschmittelzubereitung nach Punkt 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-% Enzymzubereitung enthält.

3. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung weiterhin mindestens eine Enzym-Zubereitung, vorzugsweise mindestens 3 Enzymzubereitungen von Enzymen aus der Gruppe Amylase, Protease, Cellulase, Zubereitungen eines pektinolytischen Enzyms und Endoglucanase enthält.

4. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% einer Amylase Zubereitung enthält.

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

6. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% einer Mannanase Zubereitung enthält.

7. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% einer Cellulase Zubereitung enthält.

8. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Enzym-Zubereitungen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gewichtsanteil an aktivem Protein von 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 und 30 Gew.-% aufweisen.

9. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 10 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 20 Gew.-% enthält.

10. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin von 1,5 bis 3,5, vorzugsweise von 2 bis 3 beträgt.

11. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung neben Ethanol, 1,2-Propandiol und Glycerin weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere kein weiteres organisches Lösungsmittel enthält.

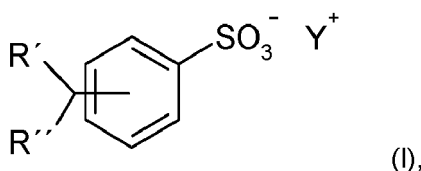
12. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% Wasser enthält.

13. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 35 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% Tensid enthält.

14. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung Tensid aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside enthält.

15. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung 12 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-% und insbesondere 18 bis 26 Gew.-% anionisches Tensid aus der Gruppe der C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate enthält.

16. Waschmittelzubereitung nach Punkt 15, wobei das C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonat die Formel (I) aufweist,



in der R' und R'' unabhängig H oder Alkyl sind und zusammen 8 bis 18, 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 Monoethanolamin bedeuten.

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

18. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung Fettsäure aus der Gruppe Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und deren Mischungen enthält.

19. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 12 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 28 Gew.-% und insbesondere 18 bis 26 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.

20. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung nichtionisches Tensid 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 enthält.

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

22. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% Phosphonat enthält.

23. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung Phosphoant enthält und das Phosphonat aus der Gruppe der Hydroxyalkan- und/oder Aminoalkanphosphonate, bevorzugt aus der Gruppe der Aminoalkanphosphonate und insbesondere aus der Gruppe Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) ausgewählt ist.

EP 4 234 667 A1

24. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-% polyalkoxyliertes Polyalkylenimin, das erhältlich ist durch Umsetzung von Polyalkylenimin mit Alkylenoxiden, vorzugsweise ein polyethoxyliertes Polyethylenimin enthält.

25. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung frei ist von Copolymeren mit hydrophoben Seitenketten, insbesondere frei ist von hydrophob modifizierten Polyacrylaten.

26. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung frei ist von Laurylmethacrylat-Copolymeren, insbesondere frei ist von Copolymeren der Acrylsäure mit Laurylmethacrylat.

27. 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.

28. Waschmittelportionseinheit umfassend

- i) eine Waschmittelzubereitung nach einem der Punkte 1 bis 27
- ii) einen wasserlöslichen Film, welcher die Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.

29. Waschmittelportionseinheit nach Punkt 28, wobei die Waschmittelportionseinheit ein Volumen von 12 bis 22 ml, vorzugsweise von 12 bis 18 ml aufweist.

30. Waschmittelportionseinheit nach einem der Punkte 28 oder 29, wobei die Waschmittelportionseinheit eine bis vier Aufnahmekammern, vorzugsweise drei oder vier Aufnahmekammern aufweist.

31. Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine Waschmittelzubereitung nach einem der Punkte 1 bis 27 oder eine Waschmittelportionseinheit nach einem der Punkte 28 bis 30 in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

Beispiele

[0089] Die in den nachfolgenden Tabellen aufgeführten Flüssigwaschmittel wurden bei Temperaturen von 0°C, 23°C und 40°C für zwei Wochen gelagert. Im Anschluss an die Lagerung wurden die Proben sechs Stunden bei Umgebungstemperatur (20°C) getempert und einer optischen Prüfung unterzogen. Die Bewertung der Produktoptik (Gegenlicht) erfolgte mittels einer Skala von 1 bis 5, bei welcher 1 für ein mangelhafte Produktoptik (Trübungen, Phasentrennung) und 5 für eine sehr gute Produktoptik (klares Produkt) stehen.

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzungen (Gew.-%)

	V1	E1	V2
Ethanol	3,1	9,9	5,5
Propanediol-1,2	5,5	3,1	9,9
Glycerin	9,9	5,5	3,1
Wasser	9,0	9,0	9,0
Monoethanolamin	6,0	6,0	6,0
C12-18 Fettalkoholethoxylat, 7 EO	23	23	23
C10-13 Alkylbenzolsulfonsäure	23	23	23
C12-18 Fettsäure	7,0	7,0	7,0
DTPMP (40% in Wasser)	1,7	1,7	1,7
Optischer Aufheller	0,6	0,6	0,6
Protease	2,5	2,5	2,5
Mannanase	0,1	0,1	0,1

(fortgesetzt)

	V1	E1	V2
Amylase	0,4	0,4	0,4
Cellulase	0,15	0,15	0,15
Misc	ad 100	ad 100	ad 100

Tabelle 2: Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%)

		Lagertemperatur			
	Verhältnis Ethanol + 1,2-Propandiol / Glycerin	0°C	23°C	40°C	Durchschnitt
V1	0,9	4	5	4	4,3
E1	2,4	5	5	4	4,7
V2	5,0	1	3	4	2,7

Patentansprüche

1. Fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht,
 - a) Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 5 bis 25 Gew.-%; wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin 0,9 bis 5,0 beträgt.
2. Waschmittelzubereitung nach Anspruch 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,2 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 4 Gew.-% Enzymzubereitung enthält.
3. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung Ethanol und 1,2-Propandiol und Glycerin in einer Menge von insgesamt 10 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 20 Gew.-% enthält.
4. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung wobei das Gewichtsverhältnis von Ethanol und 1,2-Propandiol zu Glycerin von 1,5 bis 3,5, vorzugsweise von 2 bis 3 beträgt.
5. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-% Wasser enthält.
6. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 35 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% Tensid enthält.
7. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 10 Gew.-% Fettsäure enthält.
8. Waschmittelzubereitung nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung nichtionisches Tensid und anionisches Tensid in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 bis 1:2, vorzugsweise von 3:2 bis 2:3 enthält.
9. Waschmittelportionseinheit umfassend
 - i) eine Waschmittelzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8
 - ii) einen wasserlöslichen Film, welcher die Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.
10. Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine Waschmittelzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eine Waschmittelportionseinheit nach Anspruch 9 in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 15 1653

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 10 934 254 B2 (HENKEL IP & HOLDING GMBH [DE]) 2. März 2021 (2021-03-02) * Spalte 10, Zeile 52 - Zeile 59; Beispiel 3 *	1-10	INV. C11D1/83 C11D3/20 C11D17/00
X	US 2020/291330 A1 (VEJBORG REBECCA MUNK [DK] ET AL) 17. September 2020 (2020-09-17) * Absätze [0232], [0308]; Ansprüche 15,16 *	1-10	
X	CN 106 350 268 A (YUYAO DELPACK COMMODITY CO LTD) 25. Januar 2017 (2017-01-25) * Beispiel 3 *	1-10	
X	CN 111 607 471 A (ZHEJIANG SWELLCON BIOMEDICAL MAT CO LTD) 1. September 2020 (2020-09-01) * Anspruch 1; Beispiel 2 *	1-4, 6, 7, 9, 10	
X	CN 109 554 237 A (JIANG YING) 2. April 2019 (2019-04-02) * Beispiel 1 *	1, 3, 4, 6, 8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 22. Juni 2023	Prüfer Veeffkind, Victor
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

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

EP 23 15 1653

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente 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.

22-06-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 10934254 B2	02-03-2021	KEINE	
US 2020291330 A1	17-09-2020	BR 112020008711 A2	10-11-2020
		CN 111479919 A	31-07-2020
		EP 3704240 A1	09-09-2020
		US 2020291330 A1	17-09-2020
		WO 2019086528 A1	09-05-2019
CN 106350268 A	25-01-2017	KEINE	
CN 111607471 A	01-09-2020	KEINE	
CN 109554237 A	02-04-2019	KEINE	

EPO FORM P0461

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