# 

#### EP 4 306 625 A1 (11)

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 17.01.2024 Patentblatt 2024/03

(21) Anmeldenummer: 22184038.2

(22) Anmeldetag: 11.07.2022

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC): C11D 3/37 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01) C11D 3/386 (2006.01) C11D 17/04 (2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC): C11D 17/043; C11D 3/2044; C11D 3/2079; C11D 3/3723; C11D 3/38663

(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:

**BAME** 

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)

· Düffels, Arno 40479 Düsseldorf (DE)

#### (54)KONZENTRIERTE WASCHMITTELZUBEREITUNG MIT VERBESSERTEN EIGENSCHAFTEN

(57)Waschmittelportionseinheit, umfassend a) eine fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

a1) 20 bis 80 Gew.-% Tensid

a2) 2 bis 15 Gew.-% Fettsäure

a3) 0,2 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer

a4) 0,2 bis 7 Gew.-% Enzymzubereitung

a5) 1,2 Octandiol

a6) 5 bis 30 Gew.-% von dem 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel a7) weniger als 20 Gew.-% Wasser

b) eine wasserlösliche Umhüllung, welche die fließfähige Waschmittelzubereitung vollständig umschließt und Waschverfahren unter Einsatz dieser Waschmittelportionseinheiten.

EP 4 306 625 A1

## Beschreibung

10

15

20

30

35

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Waschmittelportionseinheit auf Grundlage einer hochkonzentrierte tensidischen Waschmittelzubereitung, insbesondere einer 1,2 Octandiol haltigen Waschmittelzubereitung. Weiterhin betrifft die Anmeldung Verfahren zum Waschen von Textilien unter Verwendung 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 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 neben einer höheren Verbraucherakzeptanz aufgrund vereinfachter Handhabung insbesondere Nachhaltigkeitsaspekte, beispielsweise in Bezug auf Transportvolumina und -kosten und die Menge der eingesetzten Verpackungsmittel.

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

**[0005]** Der Anmeldung lag die Aufgabe zugrunde, optisch ansprechende, konzentrierte fließfähige Waschmittezubereitungen bereitzustellen, welche in einfacher und effizienter Weise herstellbar sind, eine gute Lagerfähigkeit aufweisen und sich insbesondere durch gute Reinigungsergebnisse, insbesondere eine verbesserte Fleckentfernung auszeichnen. Weiterhin sollte sich die Waschmittelzubereitung in wasserlöslichen Portionsbeuteln konfektionieren lassen.

**[0006]** Das europäische Patent EP 0 817 881 B1 beschreibt Reinigungszusammensetzungen zur Fleckentfernung, welche neben weiteren Bestandteilen 1,2 Octandiol enthalten.

**[0007]** Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die Waschleistung spezifischer wasserarmer und aktivstoffreicher Flüssigwaschmittel durch den Zusatz von 1,2 Octandiol verbessert werden kann.

[0008] Ein erster Anmeldungsgegenstand ist eine Waschmittelportionseinheit, umfassend

- a) eine fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht
  - a1) 20 bis 80 Gew.-% Tensid
  - a2) 2 bis 15 Gew.-% Fettsäure
  - a3) 0,2 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer
  - a4) 0,2 bis 7 Gew.-% Enzymzubereitung
  - a5) 1,2 Octandiol
  - a6) 5 bis 30 Gew.-% von dem 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel
  - a7) weniger als 20 Gew.-% Wasser
- b) eine wasserlösliche Umhüllung, welche die fließfähige Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.

[0009] Die Waschmittelzubereitung ist unter Standardbedingungen (20°C, 1013 mbar) fließfähig.

**[0010]** Als ihren ersten wesentlichen Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung 20 bis 80 Gew.-% Tensid. Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% Tensid.

**[0011]** 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.

50 [0012] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 50 Gew.-%, vorzugs-weise 15 bis 40 Gew.-% anionisches Tensid.

[0013] Das anionische Tensid ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten,  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkansulfonaten, Estersulfonaten, Alk(en)ylsulfaten, Fettalkohohlethersulfaten und Mischungen daraus. Zusammensetzungen, die als anionisches Tensid  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholethersulfate umfassen, weisen besonders gute, dispergierende Eigenschaften auf. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_9$ - $C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der

Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkansulfonate und die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

 $\textbf{[0014]} \quad \text{Das anionische Tensid ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der C}_{8\text{-}18}\text{-}\text{Alkylbenzolsulfonsäuren}.$ 

[0015] Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn in der Zusammensetzung mindestens ein anionisches Tensid der Formel (I) enthalten ist,

$$R'$$
  $SO_3$   $Y^+$   $(I)$ 

15 in der

10

20

25

30

35

40

45

50

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<sup>+</sup> ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations (insbesondere Monoethanolamin) bedeuten.

**[0016]** Zur Gruppe der Alkelyethersulfate zählen die Fettalkoholethersulfate, beispielsweise die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7</sub>-C<sub>21</sub>-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)

$$R^{1}$$
-O- $(AO)_{n}$ -SO<sub>3</sub>- $X^{+}$  (II)

1 -0-(AO)<sub>n</sub>-003 X

[0017] 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-, 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.

**[0018]** 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<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup>, wobei Na<sup>+</sup> äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen X+ können ausgewählt sein aus NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ½ Zn<sup>2+</sup>,½ Mg<sup>2+</sup>,½ Ca<sup>2+</sup>,½ Mn<sup>2+</sup>, und deren Mischungen sowie primären, sekundäre Aminen, insbesondere Monoethanolamin.

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Waschmittelzubereitung anionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethersulfonsäuren.

[0020] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten ein Alkylethersulfat ausgewählt aus Fettalkoholethersulfaten der Formel (III)

$$H_3C$$
  $\longrightarrow Na^+$  (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 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 Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates. NRE).

[0021] 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. [0022] Als Alternative zu den anionischen Tensiden oder in Kombination mit den anionischen Tensiden enthalten

bevorzugte Waschmittelzubereitungen nichtionisches Tensid, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% nichtionisches Tensid.

**[0023]** Bevorzugt ist insbesondere der Einsatz nichtionischen Tensids aus der Gruppe der Alkylethoxylate, wobei bevorzugte Alkylethoxylate aus der Gruppe der ethoxylierten primären  $C_{6-18}$ -Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären  $C_{6-18}$ -Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad  $\geq 4$ , 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  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 7 EO oder der  $C_{13-15}$ -Oxoalkohole mit 7 EO ausgewählt werden.

**[0024]** Zusammenfassend enthalten bevorzugte Waschmittelzubereitungen nichtionisches Tensid aus der Gruppe der ethoxylierten primären  $C_{6-18}$ -Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären  $C_{6-18}$ -Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad  $\geq$  2, 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.

**[0025]** In Bezug auf die rheologischen Eigenschaften der Waschmittelzubereitung, deren Verarbeitbarkeit und Reinigungswirkung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, anionisches Tensid und nichtionisches Tensid in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2 und insbesondere von 3:2 bis 2:3 einzusetzen.

[0026] Als zweiten wesentlichen Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung Fettsäure. Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten daher, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 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.

**[0027]** Neben den Tensiden und Fettsäuren bilden die waschaktiven Polymere eine weitere Gruppe fakultativer Bestandteile der Waschmittelzubereitung. Ihr Gewichtsanteil am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt 0,2 bis 10 Gew.-%. Aufgrund ihrer Waschleistung bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer enthält.

**[0028]** Eine erste Gruppe bevorzugter waschaktiver Polymere bilden die polyalkoxylierten Polyalkylenimine, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Polyalkyleniminen mit Alkylenoxiden.

30

35

50

[0029] 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 verzweigtkettiges, 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 Polyalkyenimin 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. 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.

[0030] Die polyalkoxylierten Amine mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden, bilden eine zweite Gruppe bevorzugter waschaktiver Polymere.

[0031] Bevorzugte polyalkoxylierte Amine weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  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  $M_w$ , 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.

[0032] Bevorzugte polyalkoxylierte Amine genügen der allgemeinen Formel (IV),

10

20

25

30

35

40

50

55

$$H = \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R' \end{array} \right\} \left\{ \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R' \end{array} \right\} \left\{ \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R' \end{array} \right\} \left\{ \left\{ \begin{array}{c} R' \\ R' \right\} \left\{ \left\{ \begin{array}{c} R' \\ R' \right\} \left\{ \left\{ \left\{ \begin{array}{c} R' \\ R' \right\right\} \left\{ \left\{$$

in der R für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte oder gegebenenfalls cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder einer Gruppe - $(CH_2CHR'O)_{n''}$ - $(CH_2CHR'O)_{m''}$ -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

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  $CH_3$ -Gruppe.

**[0033]** Besonders bevorzugte polyalkoxylierte Amine sind erhältlich durch Ethoxylierung und nachfolgende Propoxylierung von Triethanolamin.

**[0034]** Eine dritte Gruppe bevorzugter waschaktiver Polymere bilden die Alkohol-Polyalkoxylate mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol ist, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Di- oder Triolen mit primären und/oder sekundären OH-Gruppen, die ein Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 60 g/mol bis 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden.

[0035] Bevorzugte Alkohol-Polyalkoxylate weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 1300 g/mol bis 6000 g/mol, insbesondere von 1400 g/mol bis 4500 g/mol auf. Zu ihrer Herstellung kann man in bekannter Wiese von einem Diol oder Triol mit einem Molekulargewicht vorzugsweise im Bereich von 70 g/mol bis 150 g/mol ausgehen, das insbesondere unter alkalischen Bedingungen 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 Di- oder Triolen kann es sich um Block- oder Random-Strukturen handeln. In bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Diol oder Triol ein cyclisches Diol oder cyclisches Triol oder Glycerin, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Trimethylolpropan, Butandiol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, oder eine Mischung aus mindestens zweien von diesen.

[0036] Bevorzugte Alkohol-Polyalkoxylate genügen der allgemeinen Formel (V)

$$H = \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array} \right\}_{m} \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array} \right\}_{m} \left( \begin{array}{c} R'' \\ R'' \end{array} \right)$$

in der R für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte oder gegebenenfalls cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder einer Gruppe - $(CH_2CHR'O)_{n''}$ - $(CH_2CHR'O)_{m''}$ -H steht,

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

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

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'' mindestens 14 ist, vorzugsweise im Bereich von 18 bis 100 und insbesondere im Bereich von 20 bis 70 liegt.

[0037] Besonders bevorzugt ist der Einsatz eines Alkohol-Polyalkoxylats aus der Gruppe der Polypropylenglycole.

**[0038]** Eine vierte Gruppe bevorzugter waschaktiver Polymere bilden schließlich die Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid Triblockcopolymere, wobei das Copolymer einen ersten EO-Block, einen zweiten EO-Block und einen PO-Block umfasst, wobei der erste EO-Block und der zweite EO-Block mit dem PO-Block verbunden sind.

**[0039]** Das Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid (EO/PO/EO) Triblockcopolymer weist vorzugsweise eine durchschnittliche Propylenoxidkettenlänge zwischen 15 und 70, bevorzugt zwischen 20 und 60, mehr bevorzugt zwischen 25 und 50, noch mehr bevorzugt zwischen 25 und 40, am meisten bevorzugt zwischen 25 und 35 Propylenoxideinheiten auf.

**[0040]** Das durchschnittliche Molekulargewicht des Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid (EO/PO/EO) Triblockcopolymer liegt bevorzugt zwischen 1000 und 10.000, vorzugsweise zwischen 1500 und 5000, mehr bevorzugt zwischen 2000 und 4500, noch mehr bevorzugt zwischen 2500 und 4000, am meisten bevorzugt zwischen 2500 und 3000.

[0041] Jede Ethylenoxidkette des Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid Triblockcopolymers weist vorzugsweise unabhängig eine durchschnittliche Kettenlänge zwischen 2 und 90, bevorzugt zwischen 3 und 50, mehr bevorzugt zwischen 4 und 20, noch mehr bevorzugt zwischen 5 und 15, am meisten bevorzugt zwischen 10 und 15 Ethylenoxideinheiten auf. [0042] Das Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid Triblockcopolymer umfasst im Durchschnitt zwischen 10 Gew.-% und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 Gew.-% und 70 Gew.-%, am meisten bevorzugt zwischen 30 Gew.-% und 50 Gew.-% des Copolymers die kombinierten Ethylenoxidblöcke, wobei mehr bevorzugt der gesamte Ethylenoxidgehalt über die zwei Ethylenoxidblöcke verteilt ist, sodass jeder Ethylenoxidblock im Durchschnitt zwischen 40 % und 60 %, vorzugsweise zwischen 45 % und 55 %, noch mehr bevorzugt zwischen 48 % und 52 %, am meisten bevorzugt 50 % der Gesamtanzahl von Ethylenoxideinheiten umfasst, wobei der Prozentsatz von beiden Ethylenoxidblöcken zusammen 100 % der vorhandenen Ethylenoxideinheiten ausmacht.

**[0043]** Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid Triblockcopolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 2500 und 3000, einem durchschnittlichen Propylenoxidgehalt zwischen 25 und 35 Propylenoxideinheiten und einem durchschnittlichen Ethylenoxidgehalt zwischen 10 und 15 Ethylenoxideinheiten pro Ethylenoxidblock.

**[0044]** Den vierten fakultativen Bestandteil der Waschmittelzubereitung bildet die Enzymzubereitung mit einem Gewichtsanteil von 0,2 bis 7 Gew.-%. Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Enzymzubereitung.

**[0045]** 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.

**[0046]** 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 Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität.

[0047] Es ist bevorzugt, wenn die Waschmittelzubereitung mindestens eine Enzym-Zubereitung, vorzugweise min-

destens 3 Enzymzubereitungen von Enzymen aus der Gruppe Amylase, Protease, Cellulase und Mannanase enthält. **[0048]** Die Waschmittelzubereitungen enthalten vorzugsweise mindestens eine Amylase, insbesondere eine  $\alpha$ -Amylase.  $\alpha$ -Amylasen (E.C. 3.2.1.1) hydrolysieren als Enzym interne  $\alpha$ -1,4-glycosidische Bindungen von Stärke und stärkeähnlichen Polymeren. Beispielhaft können die  $\alpha$ -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<sup>®</sup> und von der Firma Genencor unter der Handelsbezeichnung Purastar<sup>®</sup>ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser  $\alpha$ -Amylasen sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl<sup>®</sup> und Termamyl<sup>®</sup>ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar<sup>®</sup>OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase<sup>®</sup> erhältlich. Die  $\alpha$ -Amylase von B. amyloliquefaciens wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN<sup>®</sup> vertrieben, und abgeleitete Varianten von der  $\alpha$ -Amylase aus B. stearothermophilus unter den Namen BSG<sup>®</sup> und Novamyl<sup>®</sup>, ebenfalls von der Firma Novozymes. Beispiele für  $\alpha$ -Amylasen aus anderen Organismen sind die unter den Handelsnamen Fungamyl<sup>®</sup> von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der  $\alpha$ -Amylase aus Aspergillus niger und A. oryzae.

10

15

20

40

50

**[0049]** 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.-%.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 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,

**[0053]** Der Gewichtsanteil der Protease-Zubereitung am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise, 0,2 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,4 bis 2 Gew.-%.

[0054] 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, Celludextrinase oder Avicelase. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine Cellulase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von 1,4-ß-D-glucosidischen Bindungen in Cellulose.

[0055] 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.

**[0056]** Der Gewichtsanteil der Cellulase-Zubereitung am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%.

**[0057]** Als bevorzugten Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung, 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% einer Mannanase-Zubereitung.

[0058] 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.

[0059] Es ist erfindungsgemäß weiterhin bevorzugt, wenn die Waschmittelzubereitung mindestens eine Lipase-Zu-

bereitung 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).

**[0060]** Erfindungsgemäß bevorzugte Lipasen-Zubereitungen sind die von dem Unternehmen Amano Pharmaceuticals unter den Bezeichnungen Lipase M-AP10<sup>®</sup>, Lipase LE<sup>®</sup> und Lipase F<sup>®</sup> (auch Lipase JV<sup>®</sup>) vertriebenen Handelsprodukte. Die Lipase F<sup>®</sup> ist beispielsweise natürlicherweise in Rhizopus oryzae vorhanden. Die Lipase M-AP10<sup>®</sup> ist beispielsweise natürlicherweise in Mucor javanicus vorhanden.

**[0061]** Eine höchst bevorzugte Lipase ist kommerziell unter dem Handelsnamen Lipex<sup>®</sup> von dem Unternehmen Novozymes (Dänemark) zu beziehen und vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Waschmittelzubereitungen einsetzbar. Besonders bevorzugt ist hierbei die Lipase Lipex<sup>®</sup> 100 L.

10

35

45

50

**[0062]** 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.

**[0063]** 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.

[0064] Zu den pektinolytischen Enzymen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektinase, Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, 20 Endopolygalacturonase, Pektindepolymerase, 20 Endopolygalacturonase, Pektindepolymerase, 20 Endopolygalacturonase, Pektindepolymerase, 20 Endopolygalacturonase, Poly-α-1,4-Galacturonid Glycanohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4-α-Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonase, Exopoly-DGalacturonase, Exopoly-α-Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder 25 Exopolygalacturanosidase. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Pektatlyasen.

[0065] 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 Enyzme wirken folglich insbesondere gegen Rückstände auf Geschirr, die Pektinsäure und/oder andere Galakturonane enthalten, und katalysieren deren Hydrolyse.

[0066] Pektatlyasen im Sinne der Erfindung sind Enzyme, welche die nichthydrolytische Spaltung von Pektat nach einem Endo-Mechanismus katalysieren.

**[0067]** Beispiele für geeignete pektinolytische Enzyme sind die unter den Handelsbezeichnungen Gamanase<sup>®</sup>, Pektinex AR<sup>®</sup>, X-Pect<sup>®</sup> oder Pectaway<sup>®</sup> von dem Unternehmen Novozymes, unter dem Handelsbezeichnungen Rohapect UF<sup>®</sup>, Rohapect TPL<sup>®</sup>, Rohapect PTE100<sup>®</sup>, Rohapect MPE<sup>®</sup>, 30 Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L<sup>®</sup>, Rohapect 10L<sup>®</sup>, Rohapect B1L<sup>®</sup> von dem Unternehmen AB Enzymes und unter der Handelsbezeichnung Pyrolase<sup>®</sup> von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlichen Enzyme und Enzym-Zubereitungen.

**[0068]** Die weiteren fakultativen Merkmale der Waschmittelzubereitung bilden das 1,2 Octandiol, das von dem 1,2 Octandiol verschiedene organische Lösungsmittel und das gleichfalls eingesetzte Wasser.

[0069] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen enthalten, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,0001 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5,5 Gew.-% 1,2 Octandiol.

**[0070]** Der Gewichtsanteil des von dem 1,2 Octandiol verschiedenen organischen Lösungsmittels am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt 8 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 25 Gew.-%.

**[0071]** Zur Gruppe der bevorzugten von 1,2 Octandiol verschiedenen organischen Lösungsmittel zählen insbesondere Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Dipropylenglykolethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether, die organischen Aminen, insbesondere Monoethanolamin, sowie deren Mischungen, vorzugsweise organische Lösungsmittel aus der Gruppe Propandiol, Glycerin, Ethanol, Monoethanolamin und deren Mischungen.

[0072] Bevorzugte Waschmittelzubereitungen, weisen, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Wasseranteil von 4 bis 18 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% Wasser auf.

[0073] Als bevorzugten optionalen Bestandteil enthält die Waschmittelzubereitung ein Phosphonat.

<sup>55</sup> **[0074]** Der Gewichtsanteil des Phosphonats am Gesamtgewicht der Waschmittelzubereitung beträgt vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% und insbesondere 0,2 bis 1 Gew.-%.

[0075] 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.

**[0076]** Als weiteren fakultativen Bestandteil umfasst eine bevorzugte Waschmittelzubereitung 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung.

**[0077]** Neben den eigentlichen Duftstoffen umfasst die Duftstoffzubereitung beispielsweise Lösungsmittel, feste Trägermaterialien oder Stabilisatoren.

[0078] Bei einem Duftstoff handelt es sich um eine den Geruchsinn anregende, chemische Substanz. Um den Geruchssinn anregen zu können, sollte die chemische Substanz zumindest teilweise in der Luft verteilbar sein, d.h. der Duftstoff sollte bei 25°C zumindest in geringem Maße flüchtig sein. Ist der Duftstoff nun sehr flüchtig, klingt die Geruchsintensität dann schnell wieder ab. Bei einer geringeren Flüchtigkeit ist der Gerucheindruck jedoch nachhaltiger, d.h. er verschwindet nicht so schnell. In einer Ausführungsform weist der Duftstoff daher einen Schmelzpunkt auf, der im Bereich von -100°C bis 100°C, bevorzugt von -80°C bis 80°C, noch bevorzugter von -20°C bis 50°C, insbesondere von -30°C bis 20°C liegt. In einer weiteren Ausführungsform weist der Duftstoff einen Siedepunkt auf, der im Bereich von 25°C bis 400°C, bevorzugt von 50°C bis 380°C, mehr bevorzugt von 75°C bis 350°C, insbesondere von 100°C bis 330°C liegt.

**[0079]** 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 gewährleitstet 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.

**[0080]** 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.

**[0081]** 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.

[0082] 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.

**[0083]** Die Zusammensetzung einiger bevorzugter Waschmittelzubereitungen für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Waschmittelportionseinheiten 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 1)	20 bis 80	30 bis 75	30 bis 75	40 bis 70
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

55

10

30

35

40

45

	Formel 6	Formel 7	Formel 8	Formel 9
Tensid 1)	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 11	Formel 12	Formel 13	Formel 14
Tensid <sup>1)</sup>	20 bis 80	30 bis 75	30 bis 75	40 bis 70
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung <sup>2)</sup>	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 16	Formel 17	Formel 18	Formel 19
Tensid 1)	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40

nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung <sup>2)</sup>	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

55		Formel 21	Formel 22	Formel 23	Formel 24
	Tensid <sup>1)</sup>	20 bis 80	30 bis 75	30 bis 75	40 bis 70

(fortgesetzt)

	Formel 21	Formel 22	Formel 23	Formel 24
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 26	Formel 27	Formel 28	Formel 29
Tensid 1)	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 31	Formel 32	Formel 33	Formel 34
Tensid 1)	20 bis 80	30 bis 75	30 bis 75	40 bis 70
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10

Enzymzubereitung <sup>2)</sup>	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 36	Formel 37	Formel 38	Formel 39
Tensid <sup>1)</sup>	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40

(fortgesetzt)

	Formel 36	Formel 37	Formel 38	Formel 39
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung <sup>2)</sup>	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

15

5

10

20

25

30

35

40

	Formel 41	Formel 42	Formel 43	Formel 44
Tensid 1)	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polymer 4)	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung <sup>2)</sup>	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

	Formel 46	Formel 47	Formel 48	Formel 49
Tensid 1)	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10

4 bis 10 waschaktives Polymer 5) 0,2 bis 10 1 bis 10 1 bis 10 45 Enzymzubereitung <sup>2)</sup> 0,2 bis 7 0,4 bis 6 0,4 bis 6 0,5 bis 5 0,0001 bis 9 0,0005 bis 7 0,01 bis 5,5 1,2 Octandiol ja Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3) 5 bis 30 8 bis 30 8 bis 30 12 bis 25 50 <20 <20 4 bis 18 5 bis 12 Wasser Misc ad 100 ad 100 ad 100 ad 100

	Formel 51	Formel 52	Formel 53	Formel 54
Tensid 1)	30 bis 80	35 bis 75	35 bis 75	40 bis 70

(fortgesetzt)

	Formel 51	Formel 52	Formel 53	Formel 54
anionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
nichtionisches Tensid	15 bis 50	15 bis 50	15 bis 40	15 bis 40
Fettsäure	2 bis 15	2 bis 15	3 bis 12	5 bis 10
waschaktives Polyme <sup>6)</sup>	0,2 bis 10	1 bis 10	1 bis 10	4 bis 10
Enzymzubereitung <sup>2)</sup>	0,2 bis 7	0,4 bis 6	0,4 bis 6	0,5 bis 5
1,2 Octandiol	ja	0,0001 bis 9	0,0005 bis 7	0,01 bis 5,5
Organisches Lösungsmittel (ohne 1,2 Octandiol) 3)	5 bis 30	8 bis 30	8 bis 30	12 bis 25
Wasser	<20	<20	4 bis 18	5 bis 12
Misc	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

1) Gesamttensidgehalt der Waschmittelzubereitung

5

10

15

20

25

30

35

50

55

- <sup>2)</sup> mindestens 3 Enzymzubereitungen von Enzymen aus der Gruppe Amylase, Protease, Cellulase und Mannanase <sup>3)</sup> organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Propandiol, Glycerin, Ethanol und Monoethanolamin
- <sup>4)</sup> waschaktives Polymer aus der Gruppe der polyalkoxylierten Polyalkylenimine, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Polyalkyleniminen mit Alkylenoxiden, vorzugsweise aus der Gruppe der polyethoxylierten Polyethylenimine
- <sup>5)</sup> waschaktives Polymer aus der Gruppe der polyalkoxylierten Amine mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden, vorzugsweise aus der Gruppe der polyalkoxylierten Amine welche erhältlich sind durch Ethoxylierung und nachfolgende Propoxylierung von Triethanolamin
- $^{6)}$  waschaktives Polymer aus der Gruppe der Alkohol-Polyalkoxylat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Di- oder Triolen mit primären und/oder sekundären OH-Gruppen, die ein Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 60 g/mol bis 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden, vorzugsweise aus der Gruppe der Polypropylenglycole

[0084] 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.

[0085] 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.

**[0086]** Vorzugsweise umfasst die wasserlösliche Umhüllung ein Filmmaterial oder besteht aus diesem. Das Filmmaterial 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.

**[0087]** 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.

**[0088]** 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.

**[0089]** 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, Acryl-

säureester, 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.

**[0090]** 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.

[0091] Die wasserlöslichen Filme können als weitere Inhaltsstoffe zusätzliche Wirk- oder Füllstoffe aber auch Weichmacher und/oder Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthalten.

[0092] 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 Fluoreszensfarbstoffe erwiesen.

**[0093]** Als Weichmacher können beispielsweise Glycerin, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Sorbit oder deren Gemische eingesetzt werden.

**[0094]** Zur Verminderung ihrer Reibungskoeffizienten kann die Oberfläche des wasserlöslichen Films der Waschmittelportionseinheit optional mit feinem Pulver abgepudert werden. Natriumaluminosilicat, Siliciumdioxid, Talk und Amylose sind Beispiele für geeignete Pudermittel.

[0095] Bevorzugte wasserlösliche Filme eignen sich zur Verarbeitung in einer Tiefziehapparatur.

[0096] Das Volumen der Waschmittelportionseinheit beträgt vorzugsweise von 12 bis 28 ml, insbesondere von 12 bis 26 ml.

**[0097]** 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.

**[0098]** Ein weiterer Anmeldungsgegenstand ist ein Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine zuvor beschriebene Waschmittelportionseinheit in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.

**[0099]** In bevorzugten Verfahrensvarianten wird die Waschmittelzubereitung oder die Waschmittelportionseinheit direkt in die Trommel oder in die Einspülschublade der Textilwaschmaschine dosiert.

**[0100]** Das maschinelle Textilwaschverfahren erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 60°C, bevorzugt von 30°C bis 45°C. Bevorzugte Textilwaschverfahren dienen der Reinigung von Baumwollgewebe.

[0101] Durch diese Anmeldung werden u.a. die folgenden Gegenstände bereitgestellt:

1. Waschmittelportionseinheit, umfassend

20

30

35

40

45

50

a) eine fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht

a1) 20 bis 80 Gew.-% Tensid

a2) 2 bis 15 Gew.-% Fettsäure

a3) 0,2 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer

a4) 0,2 bis 7 Gew.-% Enzymzubereitung

a5) 1,2 Octandiol

a6) 5 bis 30 Gew.-% von dem 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel

a7) weniger als 20 Gew.-% Wasser

- b) eine wasserlösliche Umhüllung, welche die fließfähige Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.
- 2. Waschmittelportionseinheit nach Punkt 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% Tensid enthält.
- 3. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% anionisches Tensid enthält.
- 4. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung anionisches Tensid aus der Gruppe der  $C_{8-18}$ -Alkylbenzolsulfonsäuren enthält.
- 55 5. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung anionisches Tensid aus der Gruppe der Alkylethersulfonsäuren enthält.
  - 6. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf

ihr Gesamtgewicht, 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

- 7. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung nichtionisches Tensid aus der Gruppe der ethoxylierten primären C6-18-Alkohole, vorzugsweise der ethoxylierten primären C6-18-Alkohole mit einem Alkoxylierungsgrad  $\geq$  2, 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 C $_{13-15}$ -Oxoalkohole mit 7 EO oder 7 EO, insbesondere der C12-18-Fettalkohole mit 7 EO oder der C $_{13-15}$ -Oxoalkohole mit 7 EO enthält.
- 8. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung anionisches Tensid und nichtionisches Tensid in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:3, vorzugsweise von 2:1 bis 1:2 und insbesondere von 3:2 bis 2:3 enthält.
  - 9. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Fettsäure enthält.
  - 10. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung Fettsäure aus der Gruppe Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und deren Mischungen enthält.
  - 11. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer enthält.
  - 12. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der polyalkoxylierten Polyalkylenimine enthält, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Polyalkyleniminen mit Alkylenoxiden.
    - 13. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der polyethoxylierten Polyethylenimine enthält.
    - 14. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der polyalkoxylierten Amine mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht  $M_w$  im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Ammoniak oder primären Alkyl- oder Hydroxyalkylaminen, die ein Molekulargewicht unter 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden, enthält.
    - 15. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der polyalkoxylierten Amine der allgemeinen Formel (I) enthält,

$$H = \left\{ \begin{array}{c} R'' \\ \\ \end{array} \right\} \left[ \begin{array}{c} R'' \\ \\ \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} R' \\ \\ \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} R'$$

- in der R für eine lineare, gegebenenfalls verzweigte oder gegebenenfalls cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder einer Gruppe - $(CH_2CHR'O)_{n''}$ - $(CH_2CHR'O)_{m''}$ -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
  - 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.
- 16. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives

Polymer aus der Gruppe der polyalkoxylierten Amine enthält, welche erhältlich sind durch Ethoxylierung und nachfolgende Propoxylierung von Triethanolamin.

- 17. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der Alkohol-Polyalkoxylat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 600 g/mol bis 10000 g/mol ist, welche erhältlich sind durch Umsetzung von Di- oder Triolen mit primären und/oder sekundären OH-Gruppen, die ein Molekulargewicht M<sub>w</sub> im Bereich von 60 g/mol bis 200 g/mol aufweisen, mit Alkylenoxiden, enthält.
- 18. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der Polypropylenglycole enthält.

15

20

40

45

50

- 19. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung waschaktives Polymer aus der Gruppe der Ethylenoxid-Propylenoxid-Ethylenoxid Triblockcopolymere enthält, wobei das Copolymer einen ersten EO-Block, einen zweiten EO-Block und einen PO-Block umfasst, wobei der erste EO-Block und der zweite EO-Block mit dem PO-Block verbunden sind.
- 20. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Enzymzubereitung enthält.
- 21. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung mindestens eine Enzym-Zubereitung, vorzugweise mindestens 3 Enzymzubereitungen von Enzymen aus der Gruppe Amylase, Protease, Cellulase und Mannanase enthält.
- 25 22. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Enzym-Zubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, einen Gewichtsanteil an aktivem Protein von 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 und 30 Gew.-% aufweist.
- 23. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weiterhin 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% Phosphonat, vorzugsweise 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) enthält.
- 24. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, weiterhin 0,2 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Duftstoffzubereitung enthält.
  - 25. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,0001 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5,5 Gew.-% 1.2 Octandiol enthält.
  - 26. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 8 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-% von 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel enthält.
  - 27. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung von 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolmethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether, den organischen Aminen, insbesondere Monoethanolamin, sowie deren Mischungen, vorzugsweise aus der Gruppe Propandiol, Glycerin, Ethanol, Monoethanolamin und deren Mischungen enthält.
  - 28. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-% Wasser enthält.

- 29. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die wasserlösliche Umhüllung ein Filmmaterial umfasst.
- 30. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die wasserlösliche Umhüllung aus einem Filmmaterial besteht.
- 31. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die wasserlösliche Umhüllung wasserlösliches Polymer aus der Gruppe der Polyvinylalkohole und ihrer Copolymere enthält.
- 32. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelportionseinheit ein Volumen von 12 bis 28 ml, vorzugsweise von 12 bis 26 ml aufweist.
  - 33. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte, wobei die Waschmittelportionseinheit eine bis vier Aufnahmekammern, vorzugsweise drei oder vier Aufnahmekammern aufweist.
  - 34. Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Punkte in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.
  - 35. Verfahren nach Punkt 35 zur Reinigung von Baumwollgewebe.
  - 36. Verfahren nach einem der Punkte 34 oder 35, wobei die Waschflotte eine Temperatur im Bereich von 20 bis 60°C vorzugsweise von 30 bis 45°C aufweist.

### Beispiele

**[0102]** Es wurden Flüssigwaschmittel der nachfolgenden Zusammensetzung hergestellt:

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzungen (Gew.-%)

	V1	V2	E1
C12-18 Fettalkoholethoxylat, 7 EO	22	22	22
C10-13 Alkylbenzolsulfonsäure	22	22	22
C12-18 Fettsäure	7,0	7,0	7,0
polyethoxyliertes Polyethylenimin	4,7	4,7	4,7
DTPMP (40% in Wasser)	0,7	0,7	0,7
Optischer Aufheller	0,5	0,5	0,5
Protease	1,2	1,2	1,2
Mannanase	0,1	0,1	0,1
Amylase	0,3	0,3	0,3
Cellulase	0,1	0,1	0,1
1,2 Octandiol		10	5,0
Propanediol-1,2	5,5	5,5	5,5
Glycerin	9,8	9,8	9,8
Monoethanolamin	6,0	6,0	6,0
Wasser, Misc	12	2,0	7,0
Misc	ad 100	ad 100	Ad 100

[0103] Textile Flächengebilde wurden mit standardisierten Verschmutzungen versehen und nachfolgend bei 40°C in Waschflotten nach Zusatz von 25 g eines Waschmittels V1, V2 oder E1 gewaschen (Waschdauer 119 Minuten mit 17L Waschflotte). Nach der Wäsche wurden die Textilien getrocknet. Die Helligkeitswerte der gereinigten Textilien wurden bestimmt. Die angegebenen Werte ergaben sich als Mittelwerte aus fünf Waschversuchen.

17

15

5

25

30

20

40

35

45

Tabelle 2: Testergebnisse (höhere Zahlen zeigen einen höheren Weißgrad an)

	Weißgrad (Y-Wert)			
Textil	Anschmutzung	V1	V2	E1
Baumwolle	Blut	40,8	40,3	41,0
Baumwolle	Rotwein	77,8	77,8	77,9
Baumwolle	Johannisbeersaft	52,4	52,3	52,5
Baumwolle	Kakao	59,4	59,6	59,9
Baumwolle	Rindsfett	54,8	56,1	56,4
Baumwolle	Guar Gum / Kohle	44,7	44,7	44,9

### 15

20

25

5

10

#### Patentansprüche

- 1. Waschmittelportionseinheit, umfassend
  - a) eine fließfähige Waschmittelzubereitung, enthaltend, bezogen auf ihr Gesamtgewicht
    - a1) 20 bis 80 Gew.-% Tensid
    - a2) 2 bis 15 Gew.-% Fettsäure
    - a3) 0,2 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer
    - a4) 0,2 bis 7 Gew.-% Enzymzubereitung
    - a5) 1,2 Octandiol
    - a6) 5 bis 30 Gew.-% von dem 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel
    - a7) weniger als 20 Gew.-% Wasser

30

- b) eine wasserlösliche Umhüllung, welche die fließfähige Waschmittelzubereitung vollständig umschließt.
- **2.** Waschmittelportionseinheit nach Anspruch 1, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% Tensid enthält.

35

40

- **3.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% anionisches Tensid enthält.
- **4.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 15 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% nichtionisches Tensid enthält.
  - **5.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Fettsäure enthält.
- **6.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% waschaktives Polymer enthält.
  - **7.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,4 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% Enzymzubereitung enthält.

- Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung mindestens eine Enzym-Zubereitung, vorzugweise mindestens 3 Enzymzubereitungen von Enzymen aus der Gruppe Amylase, Protease, Cellulase und Mannanase enthält.
- 9. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,0001 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 7 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5,5 Gew.-% 1,2 Octandiol enthält.

- **10.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 8 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 25 Gew.-% von 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel enthält.
- 11. Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung von 1,2 Octandiol verschiedenes organisches Lösungsmittel 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, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolmonoethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether, den organischen Aminen, insbesondere Monoethanolamin, sowie deren Mischungen, vorzugsweise aus der Gruppe Propandiol, Glycerin, Ethanol, Monoethanolamin und deren Mischungen enthält.
- **12.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Waschmittelzubereitung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 4 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-% Wasser enthält.
  - **13.** Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die wasserlösliche Umhüllung wasserlösliches Polymer aus der Gruppe der Polyvinylalkohole und ihrer Copolymere enthält.
  - **14.** Verfahren zur Textilreinigung, bei welchem eine Waschmittelportionseinheit nach einem der vorherigen Ansprüche in die Waschflotte einer Textilwaschmaschine eingebracht wird.
  - 15. Verfahren nach Anspruch 14 zur Reinigung von Baumwollgewebe.

20

25

30

35

40

45

50

55



# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 22 18 4038

5			
		EINSCHLÄGIGE DO	OKUMENTE
	Kategorie	Konnzoichnung des Dekuments	mit Angabe, sowe
10	Y	EP 3 974 506 A1 (HENKE 30. März 2022 (2022-03 * Absätze [0002] - [00 Ansprüche; Tabelle 1	3-30) 004], [000
15	Y	EP 0 227 195 A2 (PROCT 1. Juli 1987 (1987-07- * Seite 2, Zeilen 38-4 Tabelle 1 *	-01)
20	A	WO 2022/063499 A1 (HEN [DE]) 31. März 2022 (2 * Seite 1, Zeile 30 - * Seite 2, Absatz vl - Ansprüche *	2022-03-31) Zeile 35 *
25	A	WO 2017/216215 A1 (HEN [DE]) 21. Dezember 201 * Ansprüche; Tabelle 1	L7 (2017-12-
30			
35			
40			
45			
	Der vo	orliegende Recherchenbericht wurde f	ür alle Patentansp
50		Recherchenort	Abschlußdatun
	y (P04C03)	Den Haag  KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMEI	
	8; 0 X: vor	n besonderer Bedeutung allein betrachtet	E
	الق  Y: vor	n besonderer Bedeutung in Verbindung mit e	einer D

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit A der maßgeblichen Teile	angabe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	EP 3 974 506 A1 (HENKEL A 30. März 2022 (2022-03-30 * Absätze [0002] - [0004] Ansprüche; Tabelle 1 *	) , [0006];		INV. C11D3/20 C11D3/37 C11D3/386 C11D17/04
Y	EP 0 227 195 A2 (PROCTER 1. Juli 1987 (1987-07-01) * Seite 2, Zeilen 38-40; Tabelle 1 *		1-15	
A	WO 2022/063499 A1 (HENKEI [DE]) 31. März 2022 (2022 * Seite 1, Zeile 30 - Zei * Seite 2, Absatz v1 - Se Ansprüche *	-03-31) le 35 *	1-15	
A	WO 2017/216215 A1 (HENKEI [DE]) 21. Dezember 2017 ( * Ansprüche; Tabelle 1 *		1-15	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
				C11D
Dorve	orliegende Recherchenbericht wurde für alle	Patantanenrücho oretollt	_	
Dei vo	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
	Den Haag	16. Dezember 202	2 Gri	ttern, Albert
K	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			Theorien oder Grundsätze
X : von Y : von and A : tech O : nich	besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer eren Veröffentlichung derselben Kategorie nologischer Hintergrund ntschriftliche Offenbarung schenliteratur	E : älteres Patentdol nach dem Anmel D : in der Anmeldung L : aus anderen Grü	kument, das jedo dedatum veröffer g angeführtes Do nden angeführtes	ch erst am oder itlicht worden ist kument

55

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

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 22 18 4038

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

Patentdokumente 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.

16-12-2022

	Recherchenbericht Ihrtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichu
EP	3974506	A1	30-03-2022	DE	102020212091	A1	31-03-20
				EP	3974506	A1	30-03-20
				US	2022098516	A1	31-03-20
EP	 0227195	A2	01-07-1987	AU	603558	в2	22-11-19
				CA	1332909	С	08-11-19
				DK	620286	A	21-06-19
				EP	0227195	A2	01-07-19
				FI	865231	A	21-06-19
				GB	2184453	A	24-06-19
				HK	50693	A	04-06-19
				ΙE	863338	L	20-06-19
				JP	S62240392	A	21-10-19
				MX	163508	В	25-05-19
				NZ	218698	A	24-02-19
				SG	32793	G	21-05-19
				US	4692277	A	08-09-19
WO	2022063 <b>4</b> 99	A1	31-03-2022	DE	102020212099	A1	31-03-20
				WO	2022063499		31-03-20
WO	2017216215	<b>A</b> 1	21-12-2017	DE	102016210743		21-12-20
				EP	3472289	A1	24-04-20
				US	2019112548	A1	18-04-20
				WO	2017216215	A1	21-12-2

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

• EP 0817881 B1 [0006]