

(19)



(11)

EP 2 875 106 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
30.08.2017 Patentblatt 2017/35

(51) Int Cl.:
C11D 1/72 ^(2006.01) **C11D 3/00** ^(2006.01)
C11D 3/22 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13735353.8**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/064853

(22) Anmeldetag: **12.07.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2014/012868 (23.01.2014 Gazette 2014/04)

(54) **STABILES, FLÜSSIGES WASCHMITTEL MIT VERGRAUUNGSINHIBIERENDER LEISTUNG**

STABLE LIQUID DETERGENT COMPOSITION SHOWING ANTI REDEPOSITON EFFECT

COMPOSITION DÉTERGENTE LIQUIDE STABLE À CAPACITÉ ANTIREDÉPOSITION

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

(30) Priorität: **19.07.2012 DE 102012212726**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.05.2015 Patentblatt 2015/22

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

(72) Erfinder:
• **MEINE, Georg
40822 Mettmann (DE)**

- **BESSLER, Cornelius
40231 Düsseldorf (DE)**
- **BELLOMI, Luca
40627 Düsseldorf (DE)**
- **EUTEBACH, Andrea
42109 Wuppertal (DE)**
- **SONNENSCHN, Frank
42781 Haan (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A1- 0 017 149 EP-A2- 0 100 125
WO-A1-2013/139726 DE-U1- 20 216 573**

EP 2 875 106 B1

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

Beschreibung

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

[0002] Zur Erhöhung der Reinigungsleistung werden Wasch- oder Reinigungsmitteln neben den für den Waschprozeß unverzichtbaren Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile zugesetzt, die unter dem Begriff "Waschhilfsstoffe" zusammengefasst werden können. Zu den Waschhilfsstoffen gehören beispielsweise Schaumregulatoren, schmutzablösevermögende Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren. Weitere Waschhilfsstoffe sind Substanzen, welche ein Wiederaufziehen von vorher losgelöstem Schmutz in feinerer Verteilung (Redeposition) verhindern. Derartige Substanzen werden als Vergrauungsinhibitoren bezeichnet.

[0003] Im Stand der Technik bekannte Vergrauungsinhibitoren sind oftmals vergrauungsinhibierende Polysaccharide, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose und insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose.

[0004] Aus der EP 054325 A1 ein Waschmittel mit Carboxymethylcellulose als Vergrauungsinhibitor bekannt.

[0005] Seit einigen Jahren werden flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel vermehrt in transparenten Flaschen angeboten. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Carboxymethylcellulose in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel kommt es bei Einarbeitung von Carboxymethylcellulose in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel zu Trübungen. Dies führt zu einem ästhetisch wenig ansprechenden Produkt, insbesondere wenn es in einer transparenten Flasche angeboten wird.

[0006] Ein weiteres Problem ist, dass stabile Dispersionen von vergrauungsinhibierenden Polymeren, insbesondere vergrauungsinhibierenden Polysacchariden, in der Matrix eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels sehr schwer zu erhalten sind.

[0007] Entsprechend war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem vergrauungsinhibierendem Polymer bereit zu stellen, welches stabil und ästhetisch ansprechend ist.

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

a) einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten und

b) ein vergrauungsinhibierendes Polysaccharid und c) bis zu 10 Gew.-% Wasser bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die Kombination von Oxo-Alkoholen mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten mit einem vergrauungsinhibierenden Polysaccharid zu stabilen Wasch- oder Reinigungsmitteln führt. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mit der Kombination aus Oxo-Alkoholen mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten und vergrauungsinhibierendem Polymer zeigen eine hohe Reinigungsleistung und eine sehr gute Vergrauungsinhibierung.

[0009] Eine besonders hohe Reinigungsleistung und eine besonders gute Vergrauungsinhibierung wird bei Einsatz von Oxo-Alkoholen mit 7 bis 9 Alkoxyeinheiten und insbesondere bei Einsatz von C₁₃₋₁₅-Oxo-Alkoholen mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Oxo-Alkoholen mit 8 EO oder einer Mischung dieser beiden Oxo-Alkohole in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln erhalten. Das vergrauungsinhibierende Polysaccharid, ist insbesondere eine Cellulose oder ein Cellulosederivat, Vergrauungsinhibierende Polysaccharide und insbesondere Cellulose oder Cellulosederivate können besonders gut und stabil in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten eingearbeitet werden. Außerdem besitzen vergrauungsinhibierende Polysaccharide besonders gute vergrauungsinhibierende Eigenschaften.

[0010] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Cellulosederivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose (CMC), einem Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, einem sauren Schwefelsäureestersalz von Cellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose und einer Mischung dieser Cellulosederivate. Besonders bevorzugte Cellulosederivate umfassen Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Cellulosederivate.

[0011] Es kann bevorzugt sein, dass das vergrauungsinhibierende Polysaccharid säurebehandelt ist. Durch eine Säurebehandlung kann die Einarbeitbarkeit des vergrauungsinhibierenden Polysaccharids in eine flüssige Matrix eines Wasch- oder Reinigungsmittel weiter verbessert werden, ohne dass die vergrauungsinhibierende Eigenschaft des vergrauungsinhibierenden Polysaccharids verloren geht.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt.

[0013] Portionspackungen mit flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln erfüllen einerseits den Wunsch des Verbrauchers nach vereinfachter Dosierung und andererseits bevorzugen immer mehr Verbraucher flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel. Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel, Wasser. Wasserarme flüssige Wasch- oder Reinigungsmitteln sind besonders vorteilhaft zur Verpackung in wasserlöslichen Umhüllungen geeignet, da das Risiko des An- oder Auflörens der wasserlöslichen Umhüllung vor dem Einsatz des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels minimiert wird.

[0014] Es ist auch bevorzugt, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel ein Amin neutralisiertes anionisches Tensid

enthält. Die Neutralisation mit Aminen führt nicht zu Bildung von Wasser und somit können hochkonzentrierte und/oder wasserarme Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt werden, die beispielsweise direkt für die Verwendung in wasserlöslichen Umhüllungen geeignet sind oder in kleineren Verpackungseinheiten angeboten werden können.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel mit vergrauungsinhibierendem Polysaccharid und bis zu 10 Gew.-% Wasser bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel zur Erhöhung der Stabilität des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels.

[0016] Im Folgenden soll die Erfindung, unter anderem anhand von Beispielen, eingehender erläutert werden.

[0017] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält zwingend ein vergrauungsinhibierendes Polymer und einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten.

[0018] Als vergrauungsinhibierende Polysaccharide sind Cellulose und/oder ein Cellulosederivat als vergrauungsinhibierendes Polysaccharid besonders bevorzugt. Geeignete Cellulosederivate umfassen beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC), ein Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, ein saures Schwefelsäureestersalz von Cellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser Cellulosederivate. Besonders bevorzugte Cellulosederivate umfassen Carboxymethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose oder Mischungen aus zwei oder mehr dieser Cellulosederivate.

[0019] Weitere geeignete vergrauungsinhibierende Polysaccharide umfassen Polyethylenglycol-modifizierte Cellulosen und Cellulosederivate, insbesondere Polyethylenglycol-modifizierte Hydroxypropylmethylcellulose.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Cellulose oder das Cellulosederivat vor der Einarbeitung in die flüssige Matrix des Wasch- oder Reinigungsmittels mit einer Säure, vorzugsweise einer Alkylbenzolsulfonsäure behandelt. Insbesondere bevorzugt wird Dodecylbenzolsulfonsäure und/oder C₁₀-C₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure zur Säurebehandlung der Cellulose oder des Cellulosederivats eingesetzt.

[0021] Entsprechend umfassen besonders bevorzugte Cellulosederivate säurebehandelte Carboxymethylcellulose (CMC), ein säurebehandeltes Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, ein säurebehandeltes saures Schwefelsäureestersalz von Cellulose, säurebehandelte Methylcellulose, säurebehandelte Ethylcellulose, säurebehandelte Hydroxyethylcellulose, säurebehandelte Hydroxypropylcellulose, säurebehandelte Hydroxypropylmethylcellulose, säurebehandelte Methylhydroxyethylcellulose, säurebehandelte Methylcarboxymethylcellulose, säurebehandelte Ethylhydroxyethylcellulose oder eine Mischung dieser säurebehandelten Cellulosederivate. Ganz besonders bevorzugt ist das säurebehandelte Cellulosederivat säurebehandelte Carboxymethylcellulose, insbesondere säurebehandelte Natriumcarboxymethylcellulose, säurebehandelte Hydroxypropylmethylcellulose und/oder säurebehandelte Methylhydroxyethylcellulose.

[0022] Cellulosederivate können beispielsweise unter den Bezeichnungen Ethocel®, Methocel®, Walocel® oder Cellosize® von The Dow Chemical Company bezogen werden.

[0023] Der Gehalt an vergrauungsinhibierendem Polymer beträgt vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, mehr bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0024] Neben dem vergrauungsinhibierenden Polysaccharid enthalten die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten. Oxo-Alkohole sind primäre, teilweise verzweigte höhere Alkohole, die bei der Oxo-Synthese gewonnen werden. Dabei werden Oxo-Aldehyde oder deren primäre Aldokondensationsprodukte durch katalytische Hydrierung in die entsprechenden Oxo-Alkohole überführt.

[0025] Die alkoxylierten, vorzugsweise ethoxylierten, Oxo-Alkohole weisen einen Alkoxyierungsgrad zwischen 5 und 12 auf. Die angegebenen Alkoxyierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Oxo-Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenvverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0026] Bevorzugt wird ein C₁₃₋₁₅-Oxo-Alkohol mit 7 EO, ein C₁₃₋₁₅-Oxo-Alkohol mit 8 EO oder eine Mischung aus diesen beiden Oxo-Alkoholen in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

[0027] Der Gehalt an alkoxyliertem Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten beträgt vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, mehr bevorzugt 3 bis 35 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0028] Zusätzlich zu dem vergrauungsinhibierenden Polysaccharid und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch- oder Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der weiteren nichtionischen Tenside, anionischen Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Enzyme, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, schmutzablösevermögende Polymere, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, nicht-wässrigen Lösungsmittel, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Haut-pflegende Wirkstoffe.

fe, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

[0029] Neben dem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel beispielsweise weitere nichtionische Tenside enthalten. Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0030] Als alkoxylierte Fettalkohole werden vorzugsweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear ist. Insbesondere sind Alkoholethoxylate mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Menge an weiteren nichtionischen Tensiden, insbesondere an linearen alkoxylierten Fettalkoholen, beträgt vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 1 Gew.-% und insbesondere bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Menge an flüssigem Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0031] Es ist bevorzugt, dass das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzlich ein anionisches Tensid enthält.

[0032] Geeignete anionische Tensid umfassen Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Olefinsulfonsäuresalze, C₁₂₋₁₈-Alkylsulfonsäuresalze, Fettalkoholsulfat, eine Fettsäureseifen, Fettalkoholethersulfate oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser anionischen Tenside ist. Von diesen anionischen Tensiden sind Alkylbenzolsulfonsäuresalze, Fettalkoholethersulfate, Fettsäureseifen und Mischungen daraus besonders bevorzugt.

[0033] Der Gehalt an anionischem Tensid beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-% und mehr bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0034] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-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 C₁₂₋₁₈-Alkylsulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0035] Als Alk(en)ylsulfate werden die Salze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxo-Alkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0036] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0037] Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureseifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure,

[0038] (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0039] Die anionischen Tenside einschließlich der Fettsäureseifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze und/oder Ammoniumsalze vor. Zur Neutralisation einsetzbare Amine sind vorzugsweise Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylethylamin oder eine Mischung daraus, wobei Monoethanolamin bevorzugt ist.

[0040] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel eine mit Monoethanolamin neutralisierte Alkylbenzolsulfonsäure, insbesondere C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure, und/oder eine mit Monoethanolamin neutralisierte Fettsäure.

[0041] Die Gesamtmenge an anionischem Tensid und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorzugsweise bis zu 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

[0042] Das Wasch- oder Reinigungsmittel ist flüssig. Die Wasch- oder Reinigungsmittel können Wasser enthalten, wobei der Gehalt an Wasser in einer bevorzugten Ausführungsform weniger als 10 Gew.-% und mehr bevorzugt weniger als 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, beträgt.

[0043] Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel kann in eine wasserlösliche Umhüllung gefüllt werden und somit Bestandteil einer wasserlöslichen Verpackung sein. Ist das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt, ist es bevorzugt, dass der Gehalt an Wasser weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das

gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, beträgt und dass die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze vorliegen.

[0044] Die Neutralisation mit Aminen führt, anders als bei Basen wie NaOH oder KOH, nicht zu Bildung von Wasser. Somit können wasserarme flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel hergestellt werden, die direkt für die Verwendung in wasserlöslichen Umhüllungen geeignet sind.

[0045] Eine wasserlösliche Verpackung enthält neben dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel eine wasserlösliche Umhüllung. Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet.

[0046] Solche wasserlöslichen Verpackungen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegeln (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

[0047] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von Ausbuchtungen zum Aufnehmen einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die Ausbuchtungen, Bedecken der mit der Zusammensetzung gefüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial und Versiegeln der ersten und zweiten Lagen miteinander zumindest um die Ausbuchtungen herum ein.

[0048] Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein.

[0049] Die wasserlösliche Verpackung, umfassend das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel und die wasserlösliche Umhüllung, kann eine oder mehr Kammern aufweisen. Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel kann in einer oder mehreren Kammern, falls vorhanden, der wasserlöslichen Umhüllung enthalten sein. Die Menge an flüssigem Wasch- oder Reinigungsmittel entspricht vorzugsweise der vollen oder halben Dosis, die für einen Waschgang benötigt wird.

[0050] Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält.

[0051] Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 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.

[0052] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

[0053] Ein zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetes Folienmaterial kann zusätzlich Polymere, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether Polymilchsäure, und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, zugesetzt sein.

[0054] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0055] Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0056] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

[0057] Die wasserlöslichen Verpackungen können eine im Wesentlichen formstabile kugelförmige und kissenförmige Ausgestaltung mit einer kreisförmigen, elliptischen, quadratischen oder rechteckigen Grundform aufweisen.

[0058] Die wasserlösliche Verpackung kann eine oder mehrere Kammern zur Bevorratung eines oder mehrerer Mittel aufweisen. Weist die wasserlösliche Verpackung zwei oder mehr Kammern auf, enthält mindestens eine Kammer das erfindungsgemäße flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel. Die weiteren Kammern können jeweils ein festes oder ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten.

Beispiele

[0059] Es wurden flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren hergestellt. In der folgenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen vom erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungs-

mittel E1 sowie den nicht erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln V1 und V2 und E2 gezeigt.

Tabelle 1: Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 sowie V1 und V2 [alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf die Zusammensetzung, angegeben]

	Inhaltsstoffe	E1	E2	V1	V2
5	C ₁₀ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure	20	7	20	7
	C ₁₃ -C ₁₅ -Oxo-Alkohol mit 7 EO	--	7	--	--
	C ₁₃ -C ₁₅ -Oxo-Alkohol mit 8 EO	22	--	--	--
10	C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	--	--	22	7
	C ₁₂₋₁₈ -Fettsäure	18	2	18	2
	Na-Laurylethersulfat (2 EO)	--	9	--	9
	Hydroxypropylmethylcellulose*	--	0,7	--	0,7
	Natriumcarboxymethylcellulose**	0,5	--	0,5	--
15	Glycerin	8	--	8	--
	1,2-Propandiol	13	6	13	6
	Ethanol	3,2	2	3,2	2
	Phosphonat	0,7	0,9	0,7	0,9
20	Monoethanolamin	6,4	--	6,4	--
	NaOH (50%ig)	--	2,7	--	2,7
	Citronensäure	--	2	--	2
	Borsäure	1	1	1	1
25	Farbstoffe, Enzyme (Cellulase, Amylase & Protease), optischer				
	Aufheller, Soil-Release-Polymer, Parfüm	4,5	2,8	4,5	2,8
	Wasser	auf 100	auf 100	auf 100	auf 100

* Methocel E 10 M (ex The Dow Chemical Company)

** CMC 8036 R MV 350 (ex Chimibase S.p.A.)

[0060] Zur Bestimmung der Vergrauungsinhibierung wurden verschiedene Testgewebe fünf Mal hintereinander mit je 35 g des zu prüfenden flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels E1, E2, V1 oder V2 in einer Haushaltswaschmaschine (Miele W 1514) mit je 5 SBL 2004 Tüchern mit standardisierter Schmutzbelastung (32 g Schmutzballast) bei 40 °C gewaschen.

[0061] Nach hängender Trocknung und Mangeln der Wäsche wurde deren Weißgrad spektralphotometrisch bestimmt. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass durch Verwendung einer Kombination aus einem vergrauungsinhibierenden Polymer und einem alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten keine Verschlechterung der vergrauungsinhibierenden Leistung im Vergleich zu einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels mit einem C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO auftritt, sondern alle vier Wasch- oder Reinigungsmittel eine sehr gute vergrauungsinhibierende Leistung aufweisen.

[0062] Allerdings zeigten die Wasch- oder Reinigungsmittel V1 und V2 bereits nach einem Tag einen gelben Bodensatz während die Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 nach 12 Wochen Lagerung bei 20 °C und 40 °C stabil waren und keinerlei Eintrübung oder Bodensatz zeigten.

[0063] Von den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln E2 und V2 wurden die "Cloudpoints" gemäß DIN EN 23015 ermittelt. Der Cloudpoint ist die höchste Temperatur, bei der eine Wolke von Kristallen (Trübung) erstmalig in einer Flüssigkeit auftritt, wenn diese unter den festgelegten Prüfbedingungen abgekühlt wird.

[0064] Der Cloudpoint des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels E2 beträgt 14 °C während die Probe des flüssigen Waschmittels V2 bei 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C und 80 °C trüb blieb.

[0065] Zur Herstellung einer wasserlöslichen Verpackungen mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel E1 wurde eine Folie vom Typ M 8630 (ex Monosol) mit einer Dicke von 76 µm zum Ausbilden einer Ausbuchtung mittels Vakuum in eine Mulde gezogen. Anschließend wurde die Ausbuchtung mit 30 ml des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel E1 befüllt. Nach Bedecken der mit dem Mittel befüllten Ausbuchtungen mit einer zweiten Lage einer Folie vom Typ M 8630 wurden die erste und zweite Lage miteinander versiegelt. Die Siegelungstemperatur betrug 150 °C und die Siegelungsdauer 1,1 Sekunden.

[0066] Nach 4, 8 und 12 Wochen Lagerzeit der wasserlöslichen Verpackungen mit dem Wasch- oder Reinigungsmittel E1 unter verschiedenen klimatischen Bedingungen konnte keinerlei An- oder Auflösung der wasserlöslichen Umhüllung beobachtet werden. Zudem konnten keine Poren oder Löcher, die ebenfalls zum Produktaustritt oder Leckagen führen

würden, festgestellt werden.

[0067] Wasserlösliche Verpackungen mit dem Wasch- oder Reinigungsmitteln E1 lösten sich in Waschgängen bei Temperaturen, die im Bereich von 20 bis 95 °C lagen, rückstandslos auf und zeigten eine sehr gute vergrauungsinhibierende Leistung.

Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, umfassend
 - a) einen alkoxylierten Oxo-Alkohol mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten und
 - b) ein vergrauungsinhibierendes Polysaccharid
 - c) bis zu 10 Gew.-% Wasser bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.
2. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkoxylierte Oxo-Alkohol 7 bis 9 Alkoxyeinheiten aufweist.
3. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der alkoxylierte Oxo-Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C₁₃₋₁₅-Oxo-Alkoholen mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Oxo-Alkoholen mit 8 EO und Mischungen daraus.
4. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vergrauungsinhibierende Polysaccharid eine Cellulose oder ein Cellulosederivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxymethylcellulose (CMC), einem Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, einem sauren Schwefelsäureestersalz von Cellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose und einer Mischung dieser Cellulosederivate ist.
5. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das vergrauungsinhibierende Polysaccharid säurebehandelt ist.
6. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel ferner ein Amin neutralisiertes anionisches Tensid enthält.
7. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Wasch- oder Reinigungsmittel in einer wasserlöslichen Umhüllung verpackt ist.
8. Verwendung eines alkoxylierten Oxo-Alkohols mit 5 bis 12 Alkoxyeinheiten in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel mit vergrauungsinhibierendem Polysaccharid und bis zu 10 Gew.-% Wasser bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel zur Erhöhung der Stabilität des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels.

Claims

1. A liquid washing or cleaning agent, comprising
 - a) an alkoxyated oxo alcohol having from 5 to 12 alkoxy units and
 - b) a graying-inhibiting polysaccharide
 - c) up to 10 wt.% water based on the total washing or cleaning agent.
2. The liquid washing or cleaning agent according to claim 1, **characterized in that** the alkoxyated oxo alcohol has from 7 to 9 alkoxy units.
3. The liquid washing or cleaning agent according to claim 1 or claim 2, **characterized in that** the alkoxyated oxo alcohol is selected from the group consisting of C₁₃₋₁₅ oxo alcohols having 7 EO, C₁₃₋₁₅ oxo alcohols having 8 EO, and mixtures thereof.
4. The liquid washing or cleaning agent according to claim 4, **characterized in that** the graying-inhibiting polysaccharide

is a cellulose or a cellulose derivative selected from the group consisting of carboxymethyl cellulose (CMC), an ether sulfonic acid salt of cellulose, an acidic sulfuric acid ester salt of cellulose, methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropyl methylcellulose, methyl hydroxyethyl cellulose, methyl carboxymethyl cellulose, ethyl hydroxyethyl cellulose, and a mixture of said cellulose derivatives.

- 5 5. The liquid washing or cleaning agent according to claims 1 to 4, **characterized in that** the graying-inhibiting polysaccharide is acid-treated.
- 10 6. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the washing or cleaning agent further contains an amine-neutralized anionic surfactant.
7. The liquid washing or cleaning agent according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the washing or cleaning agent is packaged in water-soluble wrapping.
- 15 8. The use of an alkoxyated oxo alcohol having 5 to 12 alkoxy units in a liquid washing or cleaning agent having graying-inhibiting polysaccharide and up to 10 wt. % water based on the total washing or cleaning agent for increasing the stability of the liquid washing or cleaning agent.

20 Revendications

1. Agent de lavage ou de nettoyage liquide comprenant
 - 25 a. un oxo-alcool alcoylé comportant 5 à 12 motifs alcoxy et
 - b. un polysaccharide inhibiteur de gris
 - c. jusqu'à 10% en poids d'eau par rapport à tout l'agent de lavage ou de nettoyage.
- 30 2. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxo-alcool alcoylé comporte 7 à 9 motifs alcoxy.
3. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'oxo-alcool alcoylé est choisi dans le groupe consistant en les oxo-alcools en C₁₃ à C₁₅ contenant 7 OE, les oxo-alcools en C₁₃ à C₁₅ contenant 8 OE et leurs mélanges.
- 35 4. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** le polysaccharide inhibiteur de gris est une cellulose ou un dérivé de cellulose choisi dans le groupe consistant en la carboxyméthylcellulose (CMC), un sel d'acide éthersulfonique de cellulose, un sel d'ester d'acide sulfurique de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose, la méthylhydroxyéthylcellulose, la méthylcarboxyméthylcellulose, l'éthylhydroxyéthylcellulose et un mélange de ces dérivés de cellulose.
- 40 5. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le polysaccharide inhibiteur de gris est traité avec un acide.
- 45 6. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon les revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent de lavage ou de nettoyage contient en outre un tensioactif anionique neutralisé par une amine.
7. Agent de lavage ou de nettoyage liquide selon les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** l'agent de lavage ou de nettoyage est emballé dans une enveloppe soluble dans l'eau.
- 50 8. Utilisation d'un oxo-alcool alcoylé comportant 5 à 12 motifs alcoxy dans un agent de lavage ou de nettoyage liquide comportant un polysaccharide inhibiteur de gris et jusqu'à 10% en poids d'eau, sur la base de tout l'agent de lavage ou de nettoyage pour augmenter la stabilité de l'agent de lavage ou de nettoyage liquide.

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 054325 A1 [0004]