



(11)

EP 3 130 656 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.06.2018 Patentblatt 2018/24

(51) Int Cl.:

C11D 1/835 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01)

C11D 17/04 (2006.01)

D06M 13/463 (2006.01)

C11D 3/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16177565.5**

(22) Anmeldetag: **01.07.2016**

(54) **WASSERARME MITTEL FÜR DIE TEXTILBEHANDLUNG, ENTHALTEND MINDESTENS EINE SPEZIELLE KATIONISCHE VERBINDUNG UND MINDESTENS EIN ZUSÄTZLICHES TENSID**

LOW WATER CONTENT AGENTS FOR THE TREATMENT OF TEXTILES, CONTAINING AT LEAST ONE SPECIAL CATIONIC COMPOUND AND AT LEAST ONE ADDITIONAL SURFACTANT

FLUIDES PAUVRES EN EAU POUR LE TRAITEMENT DE TEXTILES, CONTENANT AU MOINS UN COMPOSÉ CATIONIQUE SPÉCIAL ET AU MOINS UN TENSIO-ACTIF SUPPLÉMENTAIRE

(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: **06.08.2015 DE 102015215039**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.02.2017 Patentblatt 2017/07

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

(72) Erfinder:

- **MEINE, Georg 40822 Mettmann (DE)**
- **SCHYMITZEK, Tatiana 47799 Krefeld (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A1- 0 972 823 EP-A1- 1 431 383
DE-A1- 19 751 151 US-B1- 6 737 392

EP 3 130 656 B1

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Textilbehandlung, insbesondere der Textilreinigung bzw. der Textilwäsche.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-release Wirkstoffe, Weichmachern (Softener), Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Insbesondere werden immer wieder Stoffe gesucht, die während des Waschgangs der Wäsche Weichheit verleihen. Dazu muss in dem Textilbehandlungsmittel neben den waschaktiven Tensiden zusätzlich ein Weichmacher enthalten sein. Letzterer darf nicht mit den übrigen Inhaltsstoffen interferieren und zur Herabsetzung der Leistungsparameter des Textilbehandlungsmittels, z.B. der Herabsetzung der Waschleistung oder der Stabilität des Textilbehandlungsmittels, führen. Die Wechselwirkung der Wirkstoffe miteinander ist in konzentrierten Textilbehandlungsmitteln mit geringem Lösemittelgehalt oft am ausgeprägtesten. Daher ist die Produktstabilität im Rahmen der Bereitstellung von Konzentraten ein Problem.

[0003] Als Weichmacher dienen traditionell kationische Verbindungen oder partikelförmige Stoffe, die auf die Textiloberfläche aufziehen und Weichheit vermitteln können. Wirksame kationische Verbindungen sind quarternierte Ammoniumverbindungen (QAV), insbesondere solche aus der Klasse der Esterquats. Unter dem Begriff Esterquat (EQ) werden im Allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Sie eignen sich in breitem Umfang sowohl für die Faser- als auch für die Haaravivage und haben in den vergangenen Jahren infolge ihrer besseren ökotoxikologischen Verträglichkeit konventionelle quartäre Ammoniumverbindungen wie z.B. das bekannte Distearylidimethylammoniumchlorid zu einem guten Teil vom Markt verdrängt.

[0004] Obwohl die bekannten Esterquats über sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften verfügen sowie eine zufriedenstellende biologische Abbaubarkeit und eine gute hautkosmetische Verträglichkeit besitzen, haben die aus dem Stand der Technik bekannten Zubereitungen mit Esterquats den Nachteil, dass sie Trübungen, insbesondere in Konzentraten, aufweisen. Zwar sind spezielle, auf ungesättigten Fettsäuren basierende Esterquats auf dem Markt vorhanden, mit denen optisch klare Formulierungen hergestellt werden können, es bedarf jedoch hoher Konzentrationen dieser Esterquats sowie des Einsatzes von Lösemittel, um klare Textilbehandlungsmittel mit den gewünschten Eigenschaften bereitstellen zu können. Dies wiederum ist im Hinblick auf die Kosten solcher Formulierungen nachteilig.

[0005] Schließlich bestehen auch Anforderungen hinsichtlich der Stabilität solcher Formulierungen, da nicht nur eine gleichbleibende anwendungsbezogene Qualität, sondern darüber hinaus auch eine möglichst lang anhaltende, visuell und olfaktorisch ansprechende Struktur des Produktes erwünscht sind.

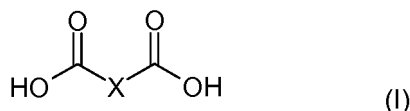
[0006] Die vorliegende Erfindung löst die Aufgabe, transparente, viskose Zusammensetzungen enthaltend Esterquats bereitzustellen, die die oben beschriebenen Nachteile bekannter Formulierungen zumindest teilweise überwinden. Es wurde überraschend gefunden, dass durch den Einsatz spezieller Esterquats in wasserarmen, konzentrierten flüssigen Textilbehandlungsmitteln, eine optische klare Zusammensetzung zur Verfügung gestellt werden kann, die eine hohe Lagerstabilität (kein Austrüben, keine unangenehme Geruchsbildung) aufweist. Ferner soll die Zusammensetzung zur Erleichterung der Produktion und der Dosierung bevorzugt keine zu hohe Viskosität aufweisen.

[0007] Ein erster Erfindungsgegenstand ist daher eine flüssige Zusammensetzung, enthaltend

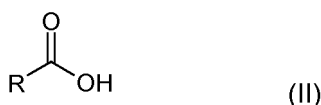
(a) von 0 bis 30 Gew.-% Wasser,

(b) von 0,05 bis 25 Gew.-% mindestens einer kationischen Verbindung (EQ), erhältlich durch Reaktion von

(i) einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)



worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)



worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit

(ii) mindestens einem tertiären Amin der Formel (III)



worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl, stehen, und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit

(iii) mindestens einem Quaternisierungsgagens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe, und

(c) mindestens 30 Gew.-% mindestens eines Tensids, das von der kationischen Verbindung (EQ) gemäß (b) verschieden ist.

[0008] Der Begriff "kationische Verbindung (EQ)" bedeutet, dass es sich bei der kationischen Verbindung um einen Esterquat handelt.

[0009] Die flüssigen Zusammensetzungen sind vorzugsweise flüssige Waschmittel.

[0010] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Textilien, in dem mindestens ein Textil mit der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird.

[0011] Schließlich ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung zur Reinigung und zugleich zur Pflege und/oder zugleich zur Konditionierung von textilen Flächengebilden.

[0012] Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format "von x bis y" angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden. Des Weiteren bedeuten Mengenangaben, die sich auf mindestens einen Bestandteil beziehen, immer die Gesamtmenge dieser Art von Bestandteil, die in der Zusammensetzung enthalten ist, sofern nicht explizit etwas anderes angegeben ist. Das heißt, dass sich derartige Mengenangaben, beispielsweise im Zusammenhang mit "mindestens einem Tensid", auf die Gesamtmenge von Tensiden, die im Waschmittel enthalten sind, beziehen.

[0013] "Mindestens ein", wie hierin verwendet, bezieht sich auf 1 oder mehr, beispielsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder mehr. Im Zusammenhang mit Bestandteilen der hierin beschriebenen Zusammensetzungen bezieht sich diese Angabe nicht auf die absolute Menge an Molekülen sondern auf die Art des Bestandteils. "Mindestens ein Tensid" bedeutet daher beispielsweise ein oder mehrere verschiedene Tenside. Zusammen mit Mengenangaben beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der entsprechend bezeichneten Art von Bestandteil, wie bereits oben definiert.

[0014] "Flüssig", wie hierin verwendet, schließt alle bei Standardbedingungen (20 °C, 1013 mbar) fließfähigen Zusammensetzungen, einschließlich entsprechender Pasten und Gele, ein.

[0015] Ein pH-Wert wie hierin angegeben bezieht sich auf den bei 25 °C ermittelten pH-Wert sofern nicht explizit anders angegeben. Der pH-Wert wird mittels pH-Meter Portamess 911 X pH bestimmt. Norm zur pH-Wert-Bestimmung: DIN EN 1262 wie am Anmeldetag gültig.

[0016] Der Wassergehalt wie hierin definiert bezieht sich auf den mittels der Karl Fischer Titration ermittelten Wassergehalt (Angewandte Chemie 1935, 48, 394-396; ISBN 3-540-12846-8 Eugen Scholz).

[0017] Es wurde überraschend herausgefunden, dass die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung besonders stabil ist. Über lange Lagerzeiten hinweg bleibt die Zusammensetzung klarer als Vergleichszusammensetzungen, das heißt, dass sie bei 20°C einen im Vergleich niedrigeren NTU-Wert aufweist, einen niedrigeren Trübungswert. Ebenfalls bleibt der Geruch angenehmer als bei Vergleichszusammensetzungen. Hier wird bzgl. angenehmer Geruch insbesondere auf einen Geruch abgestellt, der weniger intensiv oder gar nicht nach Fettsäure riecht.

[0018] Der Anteil der oben definierten mindestens einen kationischen Verbindung (EQ) (b) in der Zusammensetzung

EP 3 130 656 B1

beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%.

[0019] Die erfindungsgemäß eingesetzten kationischen Verbindungen sind Esterquats (EQ) und Produkte der Reaktionen folgender Edukte:

5 (i) Einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)



worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)



20 worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit

(ii) mindestens einem tertiären Amin (Alkanolamin) der Formel (III)



30 worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl, stehen, und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit

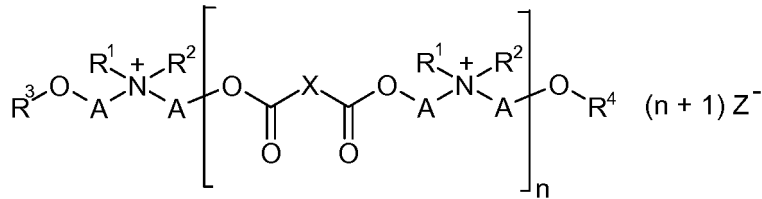
(iii) mindestens einem Quaternisierungsagens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe.

35 **[0020]** Beispiele für Dicarbonsäuren, die im Sinne der Erfindung als Einsatzstoffe prinzipiell in Betracht kommen, schließen solche der Formel (I) ein, in denen X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte, geradlinige oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind, ohne Beschränkung, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, und insbesondere Adipinsäure. Bevorzugt steht X für Ethan-1,2-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-40 1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Hexan-1,4-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl, besonders bevorzugt für Butan-1,4-diyl. Vorzugsweise ist die Dicarbonsäure gemäß Formel (I) Adipinsäure.

[0021] In den Monocarbonsäuren der Formel (II) steht RCO vorzugsweise für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen. Typische Beispiele schließen ein, ohne darauf beschränkt zu sein, Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinensäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Bevorzugt sind Stearinsäure, Isostearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Octyldodecansäure, Capronsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, teilgehärtete Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Palmkernfettsäure, Talgfettsäure und Mischungen aus zwei oder mehreren der vorgenannten Säuren. Allgemein besonders bevorzugt steht R in Formel (II) für einen linearen oder verzweigten C₅- bis C₂₁-Kohlenwasserstoffrest mit 0 bis 3 Doppelbindungen. Vorzugsweise ist die Monocarbonsäure der Formel (II) Stearinsäure.

50 **[0022]** Alkanolamine der Formel (III), die im Sinne der Erfindung als zentrale Stickstoffverbindungen in Betracht kommen, enthalten einen Hydroxyalkanrest (Alkanolrest) mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise wird Triethanolamin eingesetzt.

55 **[0023]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die mindestens eine kationische Verbindung (EQ) (b) eine Verbindung der Formel (K1)



(K1)

oder besteht daraus.

[0024] Dabei steht X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Butan-1,4-diyl, A für eine (C₂ bis C₆)-Alkandiyldgruppe, insbesondere für Ethan-1,2-diyl, R¹ für eine (C₂ bis C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acyloxy-(C₂ bis C₄)-alkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl oder 2-((C₆ bis C₂₂)-Acyloxy)ethyl, R² für Methyl oder Ethyl, R³ und R⁴ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acyldgruppe, n für 1 oder 2 und Z⁻ für ein beliebiges Anion, insbesondere Methylsulfat, mit der Maßgabe, dass gemäß Formel (K1) mindestens eine der Gruppen R¹, R³ oder R⁴ einen (C₆ bis C₂₂)-Acyldrest umfasst.

[0025] Es ist wiederum erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Mittel bezogen auf sein Gesamtgewicht mindestens eine Verbindung der Formel (K1) (besonders bevorzugt mindestens eine bevorzugte Verbindung der Formel (K1)) in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 25 Gew.-%, bevorzugt in einer Gesamtmenge von 1 bis 15 Gew.-%, enthält.

[0026] Die erfindungsgemäß eingesetzten Esterquats (EQ) sind idealerweise bei Temperaturen um die 20 °C flüssig bis pastös.

[0027] Der Begriff "pastös", wie er in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, dient der Beschreibung des Zustandes einer Zusammensetzung und bedeutet, dass die Zusammensetzung bei 20 °C und Atmosphärendruck nicht frei fließfähig ist. Unter erhöhtem Druck (>1 bar) und/oder bei mindestens 85 °C gelangt die Zusammensetzung in einen Zustand, in dem sie als frei fließfähige Masse vorliegt. Daher kann es in der Praxis notwendig sein, die pastöse Zusammensetzung, zum Beispiel den erfindungsgemäßen Esterquat, zu schmelzen und im frei fließfähigen Zustand in die erfindungsgemäße Zusammensetzung einzuarbeiten.

[0028] Die Monocarbonsäuren (der Formel II) und die Dicarbonsäuren (der Formel I) können im molaren Verhältnis von 1:10 bis 10:1 eingesetzt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, ein molares Verhältnis von 1:1 bis 4:1 und insbesondere 1,5:1 bis 3:1 einzustellen. Die Trialkanolamine (III) einerseits und die Säuren - also Monocarbonsäuren (II) und Dicarbonsäuren (I) zusammengenommen - können im molaren Verhältnis 1:1,2 bis 1:2,4 eingesetzt werden. Als optimal hat sich ein molares Verhältnis Trialkanolamin:Säuren von 1:1,5 bis 1:1,8 erwiesen.

[0029] Herstellungsverfahren zur Bereitstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Esterquats sind aus dem Stand der Technik allgemein bekannt. Insbesondere kann die Veresterung in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Vorteilhafterweise erfolgt die Veresterung bei Temperaturen von 120 bis 220 und insbesondere 130 bis 170 °C und Drücken von 0,01 bis 1 bar. Als geeignete Katalysatoren haben sich hypophosphorige Säuren bzw. deren Alkalisalze, vorzugsweise Natriumhypophosphit bewährt, die in Mengen von 0,01 bis 0,1 und vorzugsweise 0,05 bis 0,07 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe - eingesetzt werden können. Im Hinblick auf eine besonders hohe Farbqualität und -Stabilität hat sich die Mitverwendung von Alkali- und/oder Erdalkaliborhydriden, wie beispielsweise Kalium-, Magnesium- und insbesondere Natriumborhydrid als vorteilhaft erwiesen. Die Co-Katalysatoren setzt man üblicherweise in Mengen von 50 bis 1000 und insbesondere 100 bis 500 ppm - wieder bezogen auf die Einsatzstoffe - ein. Entsprechende Verfahren sind auch Gegenstand der beiden Deutschen Patentschriften DE 4308792 C1 und DE 4409322 C1, auf deren Lehren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Es ist möglich, bei der Veresterung Mischungen der Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren einzusetzen oder aber die Veresterung mit den beiden Komponenten nacheinander durchzuführen.

[0030] Zur Herstellung von polyalkylenoxidhaltigen Esterquats kann der Ester vor der Quaternierung alkoxyliert werden. Dies kann in an sich bekannter Weise geschehen, d.h. in Anwesenheit basischer Katalysatoren und bei erhöhten Temperaturen. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide und -alkoholate, vorzugsweise Natriumhydroxid und insbesondere Natriummethanolat in Betracht; die Einsatzmenge liegt üblicherweise bei 0,5 bis 5 und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% - bezogen auf die Einsatzstoffe. Bei Verwendung dieser Katalysatoren werden in erster Linie freie Hydroxylgruppen alkoxyliert. Setzt man als Katalysatoren jedoch calcinierte oder mit Fettsäuren hydrophobierte Hydrotalcite ein, kommt es auch zu einer Insertion der Alkylenoxide in die Esterbindungen. Als Alkylenoxide können Ethylen- und Propylenoxid sowie deren Gemische (Random- oder Blockverteilung) eingesetzt werden. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 180 °C durchgeführt. Durch den Einbau von im Durchschnitt 1 bis 10 Mol

[0031] Alkylenoxid pro Mol Ester wird die Hydrophilie der Esterquats gesteigert, die Löslichkeit verbessert und die Reaktivität gegenüber anionischen Tensiden herabgesetzt.

[0032] Die Quaternierung der Monocarbonsäure/Dicarbonsäuretrialkanolaminester kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Obschon die Umsetzung mit den Alkylierungsmitteln auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln

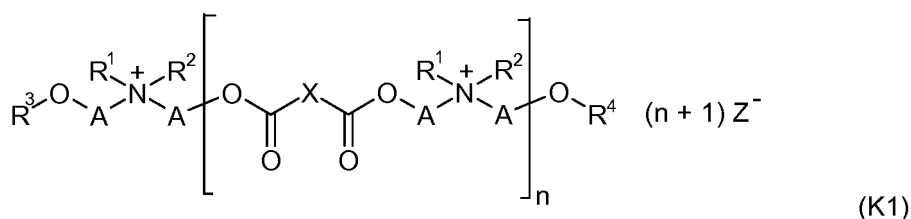
EP 3 130 656 B1

durchgeführt werden kann, empfiehlt sich die Mitverwendung zumindest von geringen Mengen Wasser oder niederen Alkoholen, vorzugsweise Isopropylalkohol, zur Herstellung von Konzentraten, die einen Feststoffanteil von mindestens 80 und insbesondere mindestens 90 Gew.-% aufweisen.

[0033] Als Alkylierungsmittel kommen Alkylhalogenide wie beispielsweise Methylchlorid, Dialkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Diethylsulfat oder Dialkylcarbonate wie beispielsweise Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat in Frage. Üblicherweise werden die Ester und die Alkylierungsmittel im molaren Verhältnis 1:0,95 bis 1:1,05, also annähernd stöchiometrisch eingesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich bei 40 bis 80 und insbesondere bei 50 bis 60 °C. Im Anschluss an die Reaktion empfiehlt es sich, nichtumgesetztes Alkylierungsmittel durch Zugabe beispielsweise von Ammoniak, einem (Alkanol)amin, einer Aminosäure oder einem Oligopeptid zu zerstören, wie dies beispielsweise in der Deutschen Patentanmeldung DE 4026184 A1 beschrieben wird.

[0034] In bevorzugten Ausführungsformen ist das Quaternisierungsgagens Dimethylsulfat.

[0035] In einigen Ausführungsformen ist das Verfahren zur Herstellung der kationischen Verbindung dadurch gekennzeichnet, dass die kationische Verbindung (EQ) eine Verbindung der Formel (K1) enthält,



worin

X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Butan-1,4-diyl, steht,

A für eine (C₂ bis C₆)-Alkandiylgruppe, insbesondere für Ethan-1,2-diyl, steht,

R¹ für eine (C₂ bis C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acyloxy-(C₂ bis C₄)alkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl oder 2-((C₆ bis C₂₂)Acyloxy)ethyl, steht,

R² für Methyl oder Ethyl steht,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acylgruppe stehen,

n für 1 oder 2 steht, und

Z⁻ für ein Anion, insbesondere Methylsulfat, steht,

mit der Maßgabe, dass gemäß Formel (K1) mindestens eine der Gruppen R¹, R³ oder R⁴ einen (C₆ bis C₂₂)-Acylrest umfasst.

[0036] In einigen Ausführungsformen des Verfahrens steht X in Formel (I) für Ethan-1,2-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Hexan-1,4-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl, bevorzugt für Butan-1,4-diyl.

[0037] In verschiedenen Ausführungsformen steht R in Formel (II) für einen linearen oder verzweigten C₅ bis C₂₁-Kohlenwasserstoffrest mit 0 bis 3 Doppelbindungen.

[0038] In bestimmten Ausführungsformen des Verfahrens ist die resultierende kationische Verbindung (EQ) bei 20 °C flüssig bis pastös.

[0039] In manchen Ausführungsformen des Verfahrens wird als Dicarbonsäure der Formel (I) Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder Mischungen davon ausgewählt. Ganz bevorzugt ist Adipinsäure.

[0040] In einigen Ausführungsformen des Verfahrens wird als Monocarbonsäure der Formel (II) Stearinsäure, Isoste-arinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Octyldodecan-säure, Capronsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, teilgehärtete Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Palmkernfettsäure, Talgfettsäure und Mischungen aus zwei oder mehreren der vorgenannten Säuren ausgewählt. Ganz bevorzugt ist Stearinsäure.

[0041] In verschiedenen Ausführungsformen des Verfahrens liegt das molare Verhältnis der Monocarbonsäuren (II) zu Dicarbonsäuren (I) im Bereich von 1:1 bis 4:1, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,5:1 bis 3:1, und liegt das

molare Verhältnis der Alkanolamine (III) zu der Summe von Mono- und Dicarbonsäuren im Bereich von 1:1,2 bis 1:2,4, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1:1,5 bis 1:1,8.

[0042] Vorzugsweise wird in dem Verfahren Dimethylsulfat als Quaternisierungsagens verwendet.

[0043] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung kationische Verbindungen (EQ), die nach den hierin beschriebenen Verfahren erhalten werden.

[0044] Die erfindungsgemäßen Verfahren führen zu kationischen Verbindungen, die sich gut in flüssigen Zusammensetzungen einarbeiten lassen. Diese Zusammensetzungen sind über lange Zeiträume und Temperaturintervalle klar und angenehm duftend. Dies liegt insbesondere an den vorteilhaften Eigenschaften, welche die kationischen Verbindungen (EQ) aufweisen, die dem erfindungsgemäßen Verfahren entspringen. Insoweit wird hinsichtlich der Vorteile der Verfahren zur Herstellung der kationischen Verbindung (EQ) und den daraus resultierenden kationischen Verbindungen auf die Vorteile verwiesen, welche die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen aufweisen.

[0045] Der Begriff "Polymer" oder "Copolymer" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst Polymere aus mindestens 21 Monomereinheiten, mehr bevorzugt aus mindestens 35 Monomereinheiten, noch mehr bevorzugt aus mindestens 45 Monomereinheiten und am meisten bevorzugt aus mindestens 50 Monomereinheiten aufgebaut. Im Falle von Copolymeren umfasst das zuvor definierte Polymer mindestens zwei unterschiedliche Monomereinheiten.

[0046] Der Begriff "Oligomer" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst Moleküle aus 2 bis einschließlich 20 Monomereinheiten.

[0047] Ein "Monomer" ist eine Struktureinheit eines Oligomers oder Polymers/Copolymers.

[0048] Das erfindungsgemäße Mittel enthält zwingend mindestens ein von (b) verschiedenes Tensid. Als solches Tensid können sowohl anionische Tenside, kationische Tenside, amphotere Tenside und nichtionische Tenside eingesetzt werden.

[0049] Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel besagtes Tensid (c) in einer Gesamtmenge von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 60 Gew.-%

[0050] Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Mittel mindestens ein anionisches Tensid und/oder mindestens ein nichtionisches Tensid enthält.

[0051] Als anionisches Tensid können vorzugsweise Sulfonate und/oder Sulfate eingesetzt werden. Die bevorzugte Gesamtmenge an anionischem Tensid in dem erfindungsgemäßen Mittel beträgt 7,5 bis 65,0 Gew.-% und vorzugsweise 20,0 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte erfindungsgemäße Mittel.

[0052] 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-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0053] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester 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.

[0054] Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0055] Weitere geeignete anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0056] Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Ammoniumsalze vor. Bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin oder Methylethylamin.

[0057] In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel eine mit Monoethanolamin neutralisierte Alkylbenzolsulfonsäure, insbesondere C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonsäure, und/oder eine mit Monoethanolamin neutralisierte Fettsäure.

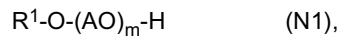
[0058] Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

[0059] Die erfindungsgemäß eingesetzten nichtionischen Tenside sind idealerweise bei Temperaturen um die 20 °C flüssig.

EP 3 130 656 B1

[0060] Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie z.B. in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs 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, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). 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. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C₁₆₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Mittel einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO, einen C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO und/oder einen C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 8 EO als nichtionisches Tensid.

[0061] In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die hierin beschriebenen flüssigen Zusammensetzungen bevorzugt mindestens ein Fettalkoholalkoxyolat mit der nachstehenden Formel (N1) umfassen



wobei

R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest ist,

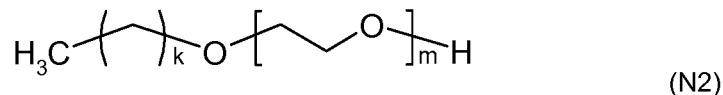
AO eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung ist,

m eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist.

[0062] In der vorstehenden Formel (N1) steht R¹ für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 5 bis 30 C-Atomen, vorzugsweise mit 7 bis 25 C-Atomen und insbesondere mit 10 bis 19 C-Atomen. Bevorzugte Reste R¹ sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R¹ sind abgeleitet von Fettalkoholen mit 12 bis 19 C-Atomen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von Oxoalkoholen mit 10 bis 19 C-Atomen.

[0063] AO ist eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index m ist eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10. Insbesondere ist m 3, 4, 5, 6 oder 7. Die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung kann Mischungen von nichtionischen Tensiden enthalten, die verschiedene Ethoxylierungsgrade aufweisen. Bevorzugt sind Tenside mit Alkoxylierungs-/Ethoxylierungsgraden von mindestens 5.

[0064] Zusammenfassend sind besonders bevorzugte Fettalkoholalkoxylate solche der Formel



mit k = 9 bis 17, m = 3, 4, 5, 6 oder 7. Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Fettalkohole mit 10 bis 18 C-Atomen und mit 7 EO (k = 11-17, m = 7 in Formel N2).

[0065] Solche Fettalkoholethoxylate sind unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LT7 (BASF), Lutensol® AO7 (BASF), Lutensol® M7 (BASF) und Neodol® 45-7 (Shell Chemicals) erhältlich.

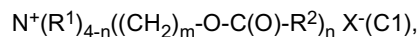
[0066] Die oben genannten Fettalkoholethoxylate haben vorzugsweise Ethoxylierungsgrade von mindestens 3, besonders bevorzugt mindestens 5, wiederum vorzugsweise von 7. Derartige Fettalkoholethoxylate können allein, als Mischungen solcher Fettalkoholethoxylate oder auch als Mischungen mit niedriger ethoxylierten Fettalkoholethoxylaten, wie beispielsweise Lutensol® AO3 (BASF), eingesetzt werden. In solchen Mischungen ist es bevorzugt, dass die Fett-

EP 3 130 656 B1

alkoholethoxylate mit Ethoxylierungsgraden von mindestens 5, vorzugsweise 7, mindestens 50 Gew.%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.% der Gesamtmenge an Fettalkoholethoxylaten ausmachen.

[0067] Die Gesamtmenge an nichtionischem Tensid des erfindungsgemäßen Mittels beträgt bevorzugt 0, 5 bis 75,0 Gew.-% und vorzugsweise 3,0 bis 50,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte erfindungsgemäße Mittel.

5 **[0068]** Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, dass als kationisches Tensid 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, mindestens einer Verbindung der Formel (C1) enthalten ist



10 wobei

jedes R¹ unabhängig voneinander ein substituiertes oder unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl ist, vorzugsweise ein unsubstituiertes oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

15 jedes R² ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder Alkenyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)aryl bis zu 26 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise lineares unsubstituiertes C₁₀₋₂₆ Alkyl, ist;

20 n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1, 2 oder 3, ist;

m eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, ist; und

X⁻ ein beliebiges Anion ist.

25 **[0069]** Diese kationischen Tenside können in die erfindungsgemäßen, flüssigen Konzentrate in Gegenwart der kationischen Verbindung (EQ) der Komponente (b) stabil eingearbeitet werden. Das kationische Tensid der Formel (C1) und die kationische Verbindung (EQ) sind bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:20, insbesondere von 1:2 bis 1:10, in der flüssigen Zusammensetzung enthalten.

30 **[0070]** In verschiedenen Ausführungsformen ist in den Verbindungen der Formel (C1)

(i) n 2 oder 3, vorzugsweise 2; und/oder

(ii) m 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 2; und/oder

35 (iii) jedes R¹ unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl und 3-Hydroxypropyl, vorzugsweise ein erstes R¹ ausgewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl und iso-Butyl und ein zweites R¹ ausgewählt wird aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl und 3-Hydroxypropyl; und/oder

40 (iv) jedes R² unabhängig ausgewählt aus linearem, unsubstituiertem C₁₂₋₂₀ Alkyl, vorzugsweise C₁₂₋₁₈ Alkyl; und/oder

45 (iv) X⁻ ausgewählt wird aus anorganischen oder organischen Anionen, insbesondere Chlorid, Bromid und Methosulfat.

[0071] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das verwendete kationische Tensid (c) mindestens eine Verbindung der Formel (C1), wobei n=2 ist, m=2 ist, das erste R¹ ausgewählt wird aus Methyl und Ethyl, vorzugsweise Methyl, das zweite R¹ ausgewählt wird aus Methyl und 2-Hydroxyethyl, vorzugsweise 2-Hydroxyethyl, und jedes R² lineares, unsubstituiertes C₁₂₋₁₈ Alkyl ist. Bei derartigen Verbindungen handelt es sich um Bis(acyloxyethyl)hydroxyethylmethylammonium Verbindungen. Das Gegenion ist vorzugsweise Methosulfat. Solche Esterquats sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Dehyquart® AU-57 (BASF SE, DE) kommerziell erhältlich.

50 **[0072]** Zur Herstellung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen mit kationischem Tensid (insbesondere mit kationischem Tensid der Formel (C1)) und kationischer Verbindung (EQ) werden zunächst die zusätzlichen kationischen Tenside und die kationische Verbindung EQ zu einem Premix vermischt und anschließend weiterverarbeitet.

55 **[0073]** Die Mittel können zusätzlich zu den zwingend enthaltenen Inhaltsstoffen noch weitere bevorzugte oder optionale Inhaltsstoffe enthalten. Angegebene Gesamt Mengen von Inhaltsstoffen werden derart aus vorgegebenen Gewichtsbereichen ausgewählt, dass sich gemeinsam mit den Mengen der optionalen bzw. bevorzugten zusätzlichen

Inhaltsstoffen für das besagte Mittel bezogen auf dessen Gesamtgewicht 100 Gew.-% ergeben.

[0074] Die flüssige Zusammensetzung enthält bevorzugt zusätzlich 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew.% mindestens einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wobei aliphatische Hydroxycarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bevorzugt sind.

[0075] Besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung mindestens eine Hydroxycarbonsäure ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe, die gebildet wird aus Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Hydroxybernsteinsäure, Salicylsäure.

[0076] Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung zusätzlich 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew.% mindestens einer, aliphatischen Hydroxycarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei besagte Hydroxycarbonsäure linear oder verzweigt ist.

[0077] Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew.% mindestens einer aliphatischen Hydroxycarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen ausgewählt aus Zitronensäure, Milchsäure oder deren Gemisch.

[0078] Als Zitronensäure kann sowohl wasserfreie Zitronensäure als auch Zitronensäuremonohydrat oder Gemische davon eingesetzt werden. Vorzugsweise wird Zitronensäuremonohydrat verwendet.

[0079] Unter Milchsäure ist sowohl das Racemat als auch die optisch aktiven D/L-Varianten zu verstehen.

[0080] Darüber hinaus sind Mischungen von Zitronensäure und Milchsäure gut geeignet wobei unter Einhaltung der besagten Gesamtmenge besagter Hydroxysäuren die Menge von Milchsäure von 1 bis 10 Gew.-% und die Menge der Zitronensäure von 4 bis 29 Gew.-% beträgt.

[0081] Falls eine Kombination aus Milchsäure und Zitronensäure eingesetzt wird, ist es erfindungsgemäß bevorzugt das Gewichtsverhältnis von Milchsäure zu Zitronensäure in einem Gewichtsverhältnissbereich von 1 zu 2 bis 1 zu 10, besonders bevorzugt von 1 zu 3 bis 1 zu 7, ganz besonders bevorzugt von 1 zu 4 bis 1 zu 6, einzustellen.

[0082] Dabei ist es wiederum am bevorzugtesten, die unter Einhaltung der besagten Gesamtmenge besagter Hydroxysäuren die Menge von Milchsäure von 1 bis 10 Gew.-% und die Menge der Zitronensäure von 4 bis 29 Gew.-% zu wählen und das Gewichtsverhältnis von Milchsäure zu Zitronensäure in einem Gewichtsverhältnissbereich von 1 zu 2 bis 1 zu 10, besonders bevorzugt von 1 zu 3 bis 1 zu 7, ganz besonders bevorzugt von 1 zu 4 bis 1 zu 6, einzustellen.

[0083] Die erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzungen enthalten im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform zusätzlich mindestens ein polyalkoxyliertes Polyamin.

[0084] Bei dem polyalkoxylierten Polyamin im Rahmen der vorliegenden Erfindung und deren einzelner Aspekte handelt es sich um ein Polymer mit einem N-Atom-haltigen Rückgrat, das an den N-Atomen Polyalkoxygruppen trägt. Das Polyamin weist an den Enden (Terminus und/oder Seitenketten) primäre Aminofunktionen und im Inneren vorzugsweise sowohl sekundäre als auch tertiäre Aminofunktionen auf; gegebenenfalls kann es im Inneren auch lediglich sekundäre Aminofunktionen aufweisen, so dass sich nicht ein verzweigt-kettiges, sondern ein lineares Polyamin ergibt. Das Verhältnis von primären zu sekundären Aminogruppen im Polyamin 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 Polyamin 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 Polyamin eine mittlere Molmasse im Bereich von 500 g/mol bis 50000 g/mol, insbesondere von 550 g/mol bis 5000 g/mol auf. Die N-Atome im Polyamin sind durch Alkylengruppen, vorzugsweise durch Alkylengruppen mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, voneinander getrennt, wobei nicht sämtliche Alkylengruppen die gleiche C-Atomzahl aufweisen müssen. Besonders bevorzugt sind Ethylengruppen, 1,2-Propylengruppen, 1,3-Propylengruppen, und deren Mischungen. Polyamine, die Ethylengruppen als besagte Alkylengruppe tragen, werden auch als Polyethylenimin oder PEI bezeichnet. PEI ist ein erfindungsgemäß besonders bevorzugtes Polymer mit N-Atom-haltigem Rückgrat.

[0085] Die primären Aminofunktionen im Polyamin können 1 oder 2 Polyalkoxygruppen und die sekundären Aminofunktionen 1 Polyalkoxygruppe tragen, wobei nicht jede Aminofunktion Alkoxygruppen-substituiert sein muss. Die durchschnittliche Anzahl von Alkoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin beträgt vorzugsweise 1 bis 100, insbesondere 5 bis 50. Bei den Alkoxygruppen im polyalkoxylierten Polyamin handelt es sich vorzugsweise um Polypropoxygruppen, die direkt an N-Atome gebunden sind, und/oder um Polyethoxygruppen, die an ggf. vorhandene Propoxyreste und an N-Atome gebunden sind, welche keine Propoxygruppen tragen.

[0086] Polyethoxylierte Polyamine werden durch Umsetzung von Polyaminen mit Ethylenoxid (kurz: EO) erhalten. Die polyalkoxylierten Polyamine, die Ethoxy- und Propoxy-Gruppen enthalten, sind bevorzugt durch Umsetzung von Polyaminen mit Propylenoxid (kurz: PO) und nachfolgender Umsetzung mit Ethylenoxid zugänglich.

[0087] Die durchschnittliche Anzahl von Propoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin beträgt vorzugsweise 1 bis 40, insbesondere 5 bis 20,

[0088] Die durchschnittliche Anzahl von Ethoxygruppen pro primärer und sekundärer Aminofunktion im polyalkoxylierten Polyamin beträgt vorzugsweise 10 bis 60, insbesondere 15 bis 30.

[0089] Gewünschtenfalls kann die endständige OH-Funktion Polyalkoxysubstituenten im polyalkoxylierten Polyamin teilweise oder vollständig mit einer C₁ - C₁₀, insbesondere C₁-C₃- Alkylgruppe verethert sein.

[0090] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte polyalkoxylierte Polyamine können ausgewählt sein aus Polyamin umgesetzt mit 45EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 43EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 15EO + 5PO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 15PO + 30EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 5PO + 39,5EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 5PO + 15EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 10PO + 35EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion, PEI's umgesetzt mit 15PO + 30EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion und PEI's umgesetzt mit 15PO + 5EO pro primärer und sekundärer Aminofunktion. Ein ganz besonders bevorzugtes alkoxyliertes Polyamin ist PEI mit einem Gehalt von 10 bis 20 Stickstoffatomen umgesetzt mit 20 Einheiten EO pro primärer oder sekundärer Aminofunktion des Polyamins.

[0091] Ein weiterhin bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz von polyalkoxylierten Polyaminen, die erhältlich sind durch Umsetzung von Polyaminen mit Ethylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich Propylenoxid. Werden mit Ethylenoxid und Propylenoxid polyalkoxylierte Polyamine eingesetzt, beträgt der Anteil an Propylenoxid an der Gesamtmenge des Alkylenoxids bevorzugt 2 Mol-% bis 18 Mol-%, insbesondere 8 Mol-% bis 15 Mol-%.

[0092] Das erfindungsgemäße Mittel enthält bezogen auf dessen Gesamtgewicht polyalkoxylierte Polyamine bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,25 bis 7,5 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 5,0 Gew.-%.

[0093] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung, mindestens ein Enzym. Prinzipiell sind diesbezüglich alle im Stand der Technik für die Textilbehandlung etablierten Enzyme einsetzbar. Vorzugsweise handelt es sich um eines oder mehrere Enzyme, die in einem Waschmittel eine katalytische Aktivität entfalten können, insbesondere eine Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Mannanase, Pektin-spaltendes Enzym, Tannase, Xylanase, Xanthanase, β -Glucosidase, Carrageenase, Perhydrolase, Oxidase, Oxidoreduktase sowie deren Gemische. Bevorzugt geeignete hydrolytische Enzyme umfassen insbesondere Proteasen, Amylasen, insbesondere α -Amylasen, Cellulasen, Lipasen, Hemicellulasen, insbesondere Pectinasen, Mannanasen, β -Glucanasen, sowie deren Gemische. Besonders bevorzugt sind Proteasen, Amylasen und/oder Lipasen sowie deren Gemische und ganz besonders bevorzugt sind Proteasen. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden.

[0094] Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase®, beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozyme® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen, Purafect®, Purafect® OxP, Purafect® Prime, Excellase® und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme. Besonders bevorzugt eingesetzt werden auch die Proteasen aus *Bacillus gibsonii* und *Bacillus pumilus*.

[0095] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte aller genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere vorteilhaft einsetzbare Handelsprodukte sind beispielsweise die Amylase-LT®, sowie Stainzyme® oder Stainzyme ultra® oder Stainzyme plus®, letztere ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden.

[0096] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Lipasen oder Cutinasen, die insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten enthalten sind, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen in situ Persäuren zu erzeugen, sind die

ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase®, Lipolase®Ultra, LipoPrime®, Lipozyme® und Lipex® vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE®, Lipase P®, Lipase B®, beziehungsweise Lipase CES®, Lipase AKG®, *Bacillus* sp. Lipase®, Lipase AP®, Lipase M-AP® und Lipase AML® erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase® und Lipomax® und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30®, Lipase OF® und Lipase PL® vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast® von der Firma Genencor.

[0097] Cellulasen können je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen, vorhanden sein. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere die Beiträge der Cellulase zur Primärwaschleistung des Mittels (Reinigungsleistung), zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredepositionswirkung oder Vergrauungsinhibition), zur Avivage (Gewebewirkung) oder zur Ausübung eines "stone washed"-Effekts. Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation, beziehungsweise deren Weiterentwicklungen wird von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise die 20 kD-EG aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich sind. Weitere Handelsprodukte der Firma 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 der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge®Neutra. Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albomyces*, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma reesei* oder hieraus erhältliche Varianten.

[0098] Ferner können insbesondere zur Entfernung bestimmter Problemanschmutzungen weitere Enzyme eingesetzt sein, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Xanthanasen, Xyloglucanasen, Xylanasen, Pullulasen, Pektin-spaltende Enzyme und β -Glucanasen. Die aus *Bacillus subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Hemicellulasen sind Mannanasen, welche beispielsweise unter den Handelsnamen Mannaway® von dem Unternehmen Novozymes oder Purabrite® von dem Unternehmen Genencor vertrieben werden. Zu den Pektin-spaltenden Enzymen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls Enzyme gezählt mit den Bezeichnungen Pektinase, Pektatlyase, Pektinesterase, Pektindemethoxylase, Pektinmethoxylase, Pektinmethylesterase, Pektase, Pektinmethylesterase, Pektinoesterase, Pektinpektylhydrolase, Pektindepolymerase, Endopolygalacturonase, Pektolase, Pektinhydrolase, Pektin-Polygalacturonase, Endo-Polygalacturonase, Poly- α -1,4-Galacturonid Gly-canohydrolase, Endogalacturonase, Endo-D-galacturonase, Galacturan 1,4- α -Galacturonidase, Exopolygalacturonase, Poly(galacturonat) Hydrolase, Exo-D-Galacturonase, Exo-D-Galacturonanase, Exopoly-D-Galacturonase, Exo-poly- α -Galacturonosidase, Exopolygalacturonosidase oder Exopolygalacturanosidase. Beispiele für diesbezüglich geeignete Enzyme sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von dem Unternehmen Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von dem Unternehmen AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von dem Unternehmen Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

[0099] Unter all diesen Enzymen sind solche besonders bevorzugt, die an sich gegenüber einer Oxidation vergleichsweise stabil oder beispielsweise über Punktmutagenese stabilisiert worden sind. Hierunter sind insbesondere die bereits erwähnten Handelsprodukte Everlase® und Purafect®OxP als Beispiele für solche Proteasen und Duramyl® als Beispiel für eine solche α -Amylase anzuführen.

[0100] In der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung können weiterhin Gerüststoffe, Komplexierungsmittel, optische Aufheller, Parfum, Farbstoff, Farbübertragungssinhibitor (auch dye transfer inhibitor) oder deren Gemische enthalten sein.

[0101] Organische Gerüststoffe, welche in den erfindungsgemäßen Mitteln vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0102] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0103] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0104] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0105] Ein organischer optischer Aufheller wird vorzugsweise aus den Substanzklassen der Distyrylbiphenyle, der Stilbene, der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren, der Cumarine, der Dihydrochinolinone, der 1,3-Diarylpyrazoline, der Naphthalsäureimide, der Benzoxazol-Systeme, der Benzisoxazol-Systeme, der Benzimidazol-Systeme, der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate und Mischungen daraus ausgewählt.

[0106] Besonders bevorzugte organische optische Aufheller umfassen Dinatrium-4,4'-bis-(2-morpholino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilbendisulfonat (beispielsweise erhältlich als Tinopal® DMS von BASF SE), Dinatrium-2,2'-bis-(phenyl-styryl)disulfonat (beispielsweise erhältlich als Tinopal® CBS von BASF SE), 4,4'-Bis[(4-anilino-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilben-2,2'-disulfonsäure (beispielsweise erhältlich als Tinopal® UNPA von BASF SE), Hexanatrium-2,2'-[vinylbis[(3-sulphonato-4,1-phenylen)imino[6-(diethylamino)-1,3,5-triazin-4,2-diy]]imino]]bis-(benzol-1,4-disulfonat) (beispielsweise erhältlich als Tinopal® SFP von BASF SE), 2,2'-(2,5-Thiophendiy)bis[5-1,1-dimethylethyl)-benzoxazol (beispielsweise erhältlich als Tinopal® SFP von BASF SE) und/oder 2,5-Bis(benzoxazol-2-yl)thiophen.

[0107] Es ist bevorzugt, dass der organische Farbübertragungsinhibitor ein Polymer oder Copolymer von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol ist. Als Farbübertragungsinhibitor geeignete Polymere umfassen Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiumchlorid, Polyethylenglycol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI) oder Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt. Die eingesetzten Polyvinylpyrrolidone (PVP) besitzen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 2.500 bis 400.000 und sind kommerziell von ISP Chemicals als PVP K 15, PVP K 30, PVP K 60 oder PVP K 90 oder von der BASF als Sokalan® HP 50 oder Sokalan® HP 53 erhältlich. Die eingesetzten Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 100.000 auf. Kommerziell erhältlich ist ein PVP/PVI-Copolymer beispielsweise von der BASF unter der Bezeichnung Sokalan® HP 56. Ein weiterer äußerst bevorzugt einsetzbarer Farbübertragungsinhibitor sind Polyethylenglycol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, welche beispielsweise unter der Bezeichnung Sokalan® HP 66 von der BASF erhältlich sind.

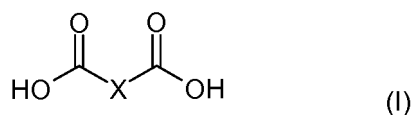
[0108] Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der besagten flüssigen Zusammensetzungen sind die flüssigen Zusammensetzungen (A) bis (D):

(A) Flüssige Zusammensetzung, insbesondere Flüssigwaschmittel, enthaltend

(a) von 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 20 Gew.-%, Wasser,

(b) von 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, mindestens einer kationischen Verbindung (EQ), erhältlich durch Reaktion von

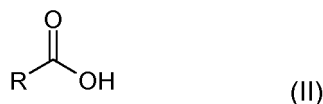
(i) einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)



worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und

mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)

EP 3 130 656 B1



5

worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit

10

(ii) mindestens einem tertiären Amin der Formel (III)



15

worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl, stehen, und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit

20

(iii) mindestens einem Quaternisierungsgens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe, und

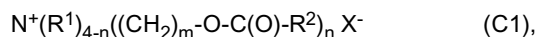
25

(c) mindestens 25 Gew.-% mindestens eines Tensids, das von der kationischen Verbindung (EQ) gemäß (b) verschieden ist, wobei zumindest

(c1) von 15 bis 55 Gew.%, vorzugsweise 20 bis 55 Gew.%, insbesondere 35 bis 50 Gew.% mindestens eines nichtionischen Tensides und

30

(c2) gegebenenfalls von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines kationischen Tensids der Formel (C1)



35

wobei

jedes R¹ unabhängig voneinander ein substituiertes oder unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl ist, vorzugsweise ein unsubstituiertes oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

40

jedes R² ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder Alkenyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)aryl bis zu 26 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise lineares unsubstituiertes C₁₀₋₂₆ Alkyl, ist;

45

n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1, 2 oder 3, ist;

m eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, ist; und

X⁻ ein beliebiges Anion ist,

50

enthalten ist,

(d) von 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew.% mindestens einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und

55

wobei das Flüssigwaschmittel einen pH-Wert < 6,5, vorzugsweise im Bereich 2 bis 5, aufweist.

(B) Flüssige Zusammensetzung, insbesondere Flüssigwaschmittel, enthaltend

EP 3 130 656 B1

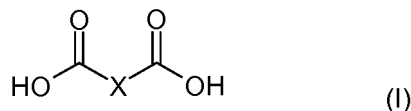
(a) von 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 20 Gew.-%, Wasser,

(b) von 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, mindestens einer kationischen Verbindung (EQ), erhältlich durch Reaktion von

5

(i) einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)

10



15

worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)

20

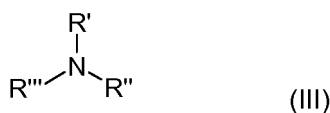


worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit

25

(ii) mindestens einem tertiären Amin der Formel (III)

30



worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl, stehen, und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit

35

(iii) mindestens einem Quaternisierungsagens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe, und

40

(c) mindestens 25 Gew.-% mindestens eines Tensids, das von der kationischen Verbindung (EQ) gemäß (b) verschieden ist, wobei zumindest

(c1) von 10 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensides und

45

(c2) von 10 bis 65 Gew.-% und vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, mindestens eines anionischen Tensids

enthalten ist.

50

(C) Flüssige Zusammensetzung, insbesondere Flüssigwaschmittel, enthaltend

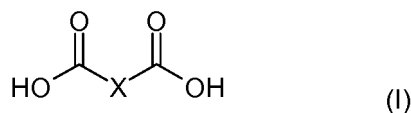
(a) von 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 20 Gew.-%, Wasser,

(b) von 0,05 bis 25 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 15 Gew.-%, mindestens einer kationischen Verbindung (EQ), erhältlich durch Reaktion von

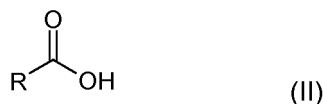
55

(i) einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)

EP 3 130 656 B1



5
 10
 worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und
 mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)



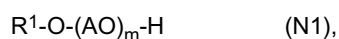
15
 20
 worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit
 (ii) mindestens einem tertiären Amin der Formel (III)



25
 30
 worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl, stehen,
 und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit
 (iii) mindestens einem Quaternisierungsagens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe, und

35
 (c) mindestens 25 Gew.-% mindestens eines Tensids, das von der kationischen Verbindung (EQ) gemäß (b) verschieden ist, wobei zumindest

40
 45
 (c1) von 10 bis 55 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.%, insbesondere 20 bis 40 Gew.% mindestens eines nichtionischen Tensides, ausgewählt aus mindestens einem Fettalkoholalkoxylat mit der nachstehenden Formel (N1)



50
 wobei
 55
 R¹ ein linearer oder verzweigter Alkylrest ist,
 AO eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung ist,
 m eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist,

und
 (c2) von 10 bis 65 Gew.-% und vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, mindestens eines anionischen Tensids, ausgewählt aus C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat, Fettsäureseife, Fettalkoholethersulfate, sowie Gemischen davon,
 50
 55
 enthalten sind.

[0109] Die für den ersten Erfindungsgegenstand beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen der Inhaltsstoffe gelten *mutatis mutandis* auch für diese Ausführungsformen (A) bis (C).

[0110] Die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung ist besonders lagerstabil und wirkungsvoll, wenn es in Form einer Portion, umfassend mindestens eine Kammer mit Wandungen aus wasserlöslichem Material, ausgestaltet ist, wobei jeweils mindestens eine dieser Kammern die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung, insbesondere der Ausführungsformen (A) bis (C), enthält.

[0111] Eine Portion ist eine eigenständige Dosiereinheit mit mindestens einer Kammer, in der zu dosierendes Gut enthalten ist. Eine Kammer ist ein durch Wandungen (z.B. durch eine Folie) abgegrenzter Raum, welcher auch ohne das zu dosierende Gut (ggf. unter Veränderung seiner Form) existieren kann. Eine Schicht einer Oberflächenbeschichtung fällt somit explizit nicht unter die Definition einer Wandung

[0112] Die Wandungen der Kammer sind aus einem wasserlöslichen Material. Die Wasserlöslichkeit des Materials kann mit Hilfe eines in einem quadratischen Rahmen (Kantenlänge auf der Innenseite: 20 mm) fixierten quadratischen Films des besagten Materials (Film: 22 x 22 mm mit einer Dicke von 76 μm) nach folgendem Messprotokoll bestimmt werden. Besagter gerahmter Film wird in 800 mL auf 20 °C temperiertes, destilliertes Wasser in einem 1 Liter Becherglas mit kreisförmiger Bodenfläche (Fa. Schott, Mainz, Becherglas 1000 mL, niedrige Form) eingetaucht, so dass die Fläche des eingespannten Films im rechten Winkel zur Bodenfläche des Becherglases angeordnet ist, die Oberkante des Rahmens 1 cm unter der Wasseroberfläche ist und die Unterkante des Rahmens parallel zur Bodenfläche des Becherglases derart ausgerichtet ist, dass die Unterkante des Rahmens entlang des Radius der Bodenfläche des Becherglases verläuft und die Mitte der Unterkante des Rahmens über der Mitte des Radius des Becherglasbodens angeordnet ist. Das Material sollte sich unter Rühren (Rührgeschwindigkeit Magnetrührer 300 rpm, Rührstab: 6,8 cm lang, Durchmesser 10 mm) innerhalb von 600 Sekunden derart auflösen, dass mit dem bloßen Auge keine einzelnen festförmigen Filmpartikel mehr sichtbar sind.

[0113] Die Portion umfasst zwingend wasserlösliches Material zur Ausbildung der abgrenzenden Wandung der mindestens einen Kammer. Das wasserlösliche Material wird vorzugsweise durch ein wasserlösliches Folienmaterial gebildet. Diese Folie kann erfindungsgemäß bevorzugt eine Dicke von höchstens 150 μm (besonders bevorzugt von höchstens 120 μm) besitzen. Bevorzugten Wandungen sind demnach aus einer wasserlöslichen Folie gefertigt und weisen eine Dicke von höchstens 150 μm (besonders bevorzugt von höchstens 120 μm , ganz besonders bevorzugt von höchstens 100 μm) auf.

[0114] Solche wasserlöslichen Portionen können entweder durch Verfahren des vertikalen Formfüllversiegelns (VFFS) oder Warmformverfahren hergestellt werden.

[0115] Das Warmformverfahren schließt im Allgemeinen das Formen einer ersten Lage aus einem wasserlöslichen Folienmaterial zum Bilden von mindestens einer Ausbuchtung zum Aufnehmen jeweils mindestens einer Zusammensetzung darin, Einfüllen der Zusammensetzung in die jeweilige Ausbuchtung, 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.

[0116] Das wasserlösliche Material enthält bevorzugt mindestens ein wasserlösliches Polymer. Außerdem enthält das wasserlösliche Material vorzugsweise ein wasserlösliches Folienmaterial ausgewählt aus Polymeren oder Polymergemischen. Die Wandungen der Portion können 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.

[0117] Es ist bevorzugt, dass das wasserlösliche Material Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält.

[0118] Geeignete wasserlösliche Folien als wasserlösliches Material basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht jeweils 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.

[0119] Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymer, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage des wasserlöslichen Materials 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.

[0120] Dem als wasserlösliches Material geeigneten 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.

[0121] Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymer umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäure sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

[0122] Ebenso bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymer umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymer neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

[0123] Ferner ist es bevorzugt, wenn das wasserlösliche Material Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält und in das wasserlösliche Material mindestens ein Bitterstoff, insbesondere Denatoniumbenzoat, eingearbeitet ist. Die Konzentration an Bitterstoff in dem wasserlöslichen Material beträgt bevorzugt höchstens 1 Gewichtsteil Bitterstoff auf 250 Gewichtsteile des gesamten wasserlöslichen Materials.

[0124] Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz als wasserlösliches Material der erfindungsgemäßen Portion

EP 3 130 656 B1

sind Folien, die unter der Bezeichnung Monosol M8630 von MonoSol LLC vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® KA, So-lublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

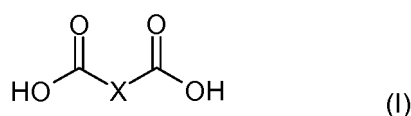
[0125] Bevorzugte Ausführungsformen des ersten Erfindungsgegenstandes werden durch nachfolgende Punkte charakterisiert:

1. Flüssige Zusammensetzung, enthaltend

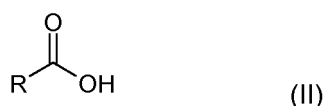
(a) von 0 bis 30 Gew.-% Wasser,

(b) von 0,05 bis 25 Gew.-% mindestens einer kationischen Verbindung (EQ), erhältlich durch Reaktion von

(i) einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)



worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)



worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit

(ii) mindestens einem tertiären Amin der Formel (III)



worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl, stehen, und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit

(iii) mindestens einem Quaternisierungsgagens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe, und

(c) mindestens 25 Gew.-% mindestens eines Tensids, das von der kationischen Verbindung (EQ) gemäß (b) verschieden ist.

2. Mittel nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-% enthalten ist.

3. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass R in Formel (II) einen linearen oder verzweigten C₅ bis C₂₁-Kohlenwasserstoffrest mit 0 bis 3 Doppelbindungen bedeutet.

4. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass

a. als Dicarbonsäure der Formel (I) Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder Mischungen davon ausgewählt wird; und/oder

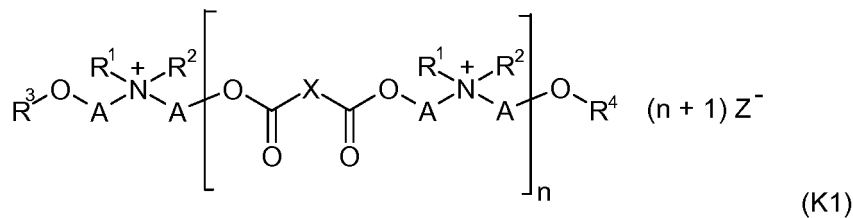
b. als Monocarbonsäure der Formel (II) Stearinsäure, Isostearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurin-

EP 3 130 656 B1

säure, Caprinsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Octyldodecansäure, Capronsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, teilgehärtete Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Palmkernfettsäure, Talgfettsäure und Mischungen aus zwei oder mehreren der vorgenannten Säuren ausgewählt werden; und/oder
 c. das molare Verhältnis der Monocarbonsäuren (II) zu Dicarbonsäuren (I) im Bereich von 1:1 bis 4:1, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,5:1 bis 3:1 liegt, und das molare Verhältnis der Alkanolamine (III) zu der Summe von Mono- und Dicarbonsäuren im Bereich von 1:1,2 bis 1:2,4, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1:1,5 bis 1:1,8 liegt.

5. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass als Quaternisierungsagens Dimethylsulfat verwendet wird.

6. Flüssige Zusammensetzung gemäß einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine kationische Verbindung (EQ) (b) eine Verbindung der Formel (K1) enthält,



worin

X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Butan-1,4-diyl, steht, A für eine (C₂ bis C₆)-Alkandiylgruppe, insbesondere für Ethan-1,2-diyl, steht, R¹ für eine (C₂ bis C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acyloxy-(C₂ bis C₄)-alkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl oder 2-((C₆ bis C₂₂)Acyloxy)ethyl, steht, R² für Methyl oder Ethyl steht, R³ und R⁴ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acygruppe stehen,
 n für 1 oder 2 steht, und Z⁻ für ein Anion, insbesondere Methylsulfat, steht, mit der Maßgabe, dass gemäß Formel (K1) mindestens eine der Gruppen R¹, R³ oder R⁴ einen (C₆ bis C₂₂)-Acyrest umfasst.

7. Flüssige Zusammensetzung gemäß einem der Punkte 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

- a. X in Formeln (I) und (K1) für Ethan-1,2-diyl, Propan-1,2-diyl, Propan-1,3-diyl, Butan-1,4-diyl, Hexan-1,4-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl, bevorzugt für Butan-1,4-diyl, steht und/oder
- b. die besagte mindestens eine kationische Verbindung (EQ) bei 20°C flüssig bis pastös ist.

8. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass von 1,0 bis 15,0 Gew.-% mindestens einer kationischen Verbindung (EQ) enthalten ist.

9. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, mindestens eines besagten Tensids (c) enthalten ist.

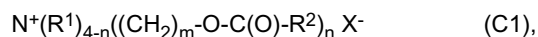
10. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass als Tensid (c) mindestens ein anionisches Tensid und/oder mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten ist.

11. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass von 0,5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 3,0 bis 50,0 Gew.-%, mindestens eines nichtionischen Tensids als besagtes Tensid (c) enthalten ist.

12. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine nichtionische Tensid ein alkoxylierter, vorteilhafterweise ethoxylierter, insbesondere primärer, Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol umfasst, in dem der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann.

EP 3 130 656 B1

13. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines kationischen Tensids der Formel (C1)



wobei

jedes R¹ unabhängig voneinander ein substituiertes oder unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl ist, vorzugsweise ein unsubstituiertes oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen;

jedes R² ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder Alkenyl oder ein substituiertes oder unsubstituiertes (Hetero)aryl bis zu 26 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise lineares unsubstituiertes C₁₀₋₂₆ Alkyl, ist;

n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1, 2 oder 3, ist;

m eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, ist; und

X⁻ ein beliebiges Anion ist,

als besagtes Tensid (c) enthalten ist.

14. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 13, dadurch gekennzeichnet, dass kationisches Tensid der Formel (C1) und kationische Verbindung (EQ) in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:20, insbesondere von 1:2 bis 1:10, enthalten sind.

15. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen pH-Wert < 6,5, vorzugsweise im Bereich 2 bis 5, hat.

16. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Punkte, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew.%, mindestens einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen enthalten ist.

17. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 16, dadurch gekennzeichnet, dass als besagte Hydroxycarbonsäure mindestens eine, aliphatische Hydroxycarbonsäure mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten ist, wobei besagte Hydroxycarbonsäure linear oder verzweigt ist.

18. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass als besagte Hydroxycarbonsäure mindestens eine Hydroxycarbonsäure ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe enthalten ist, die gebildet wird aus Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Hydroxybernsteinsäure, Salicylsäure.

19. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens ein polyalkoxyliertes Polyamin enthält.

20. Flüssige Zusammensetzung nach Punkt 19, dadurch gekennzeichnet, dass bezogen auf dessen Gesamtgewicht alkoxyliertes Polyamin in einer Gesamtmenge von 0,25 bis 7,5 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, enthalten ist.

21. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 20 in Form einer Portion, umfassend mindestens eine Kammer mit Wandungen aus wasserlöslichem Material, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Kammer besagte vorportionierte flüssige Zusammensetzung enthält.

22. Verfahren zur Textilbehandlung, enthaltend die Schritte der Dosierung einer flüssigen Zusammensetzung nach einem der Punkte 1 bis 21 zur Herstellung einer wasserhaltigen Waschlauge und in Kontakt bringen der resultierenden Waschlauge mit Textilien.

23. Verfahren nach Punkt 22, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der wasserhaltigen Waschlauge die flüssige Zusammensetzung in einer Menge von 10 bis 100 g, insbesondere von 20 bis 40 g, auf 10 bis 60 Liter

EP 3 130 656 B1

Wasser, insbesondere 15 bis 40 Liter Wasser, eingesetzt wird.

[0126] Ein zweiter Erfindungsgegenstand ist die Verwendung einer flüssigen Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes zur Textilbehandlung.

[0127] Im Rahmen der Verwendung ist es bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Mittel in einer Portion der entsprechend beschriebenen Ausführungsform konfektioniert ist.

[0128] Ein dritter Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Textilbehandlung, enthaltend die Schritte der Dosierung einer flüssigen Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes zur Herstellung einer wasserhaltigen Waschlauge und in Kontakt bringen der resultierenden Waschlauge mit Textilien.

[0129] Im Rahmen des Verfahrens ist es bevorzugt, wenn die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung in einer Portion der entsprechend beschriebenen Ausführungsform konfektioniert ist.

[0130] Das Verfahren kennzeichnet sich vorzugsweise dadurch, dass die flüssige Zusammensetzung des ersten Erfindungsgegenstandes zur Herstellung der wasserhaltigen Waschlauge in einer Menge von 10 bis 100 g, insbesondere von 20 bis 40 g, auf 10 bis 60 Liter Wasser, insbesondere 15 bis 40 Liter Wasser eingesetzt wird.

[0131] Die für den ersten Erfindungsgegenstand beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen gelten *mutatis mutandis* auch für den zweiten und dritten Erfindungsgegenstand.

Beispiele

[0132] Es wurden die Rezepturen der Tabelle 1 hergestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Waschmittel

	V1 [Gew.-%]	E1 [Gew.-%]	E2 [Gew.-%]	V2 [Gew.-%]
C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkoholether (7 Einheiten Ethylenoxid) ¹	49,5	43,3	43,3	43,3
Glyzerin	21,2	18,6	18,6	18,6
Zitronensäure	21,2	18,6	18,6	18,6
kationische Verbindung (EQ) ²	-	12,4	8,8	-
Bis (C ₁₂₋₁₈ -acyloxyethyl)-hydroxyethylmethylammonium methosulfat	-	-	3,6	12,4
nichtionischer Polyester ³	5,3	4,6	4,6	4,6
Parfum	2,8	2,5	2,5	2,5
pH-Wert (1% in Wasser)	2,2	2,2	2,2	2,1
Viskosität [mPa/s] ⁴	2.100	5.720	5.040	41.000
	transparent	transparent	transparent	trüb
¹ C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkoholether (7 Einheiten Ethylenoxid) (BASF SE) ² Reaktionsprodukt aus Adipinsäure, C ₁₄₋₂₀ -Fettsäuren, C ₁₆₋₁₈ ungesättigten Fettsäuren, Triethanolamin (Chemical Abstracts-Nr: 187284-41-9) ³ Polyester aus Polyethylenglykol-monomethylether, Terephthalsäure und Propylenglykol ⁴ gemessen mit einem Haake Rotationsviskosimeter bei 20°C, Spindel 5, 20 U/min				

[0133] Frotteehandtücher wurden jeweils mit 30 mL der entsprechenden Zusammensetzung V1 und E1 aus Tabelle 1 in einer Haushaltswaschmaschine Miele W114 bei 40°C gewaschen und getrocknet. Ein Panel von 5 Experten ermittelte in einem verdeckten Test den Weichheitsgrad der jeweiligen Textilien durch Befühlen. In einer in 0,5 Einheiten abgestuften Skala von 0 bis 5 wurde die Weichheit der Textilien bewertet (0 = hart, 5 = weich).

Tabelle 2: Weichheit

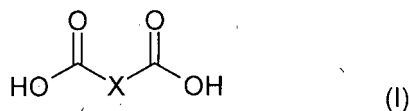
	V1	E1
Weichheitsgrad (arithmetisches Mittel)	1,3	2,8

Patentansprüche

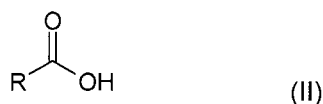
1. Flüssige Zusammensetzung, enthaltend

- (a) von 0 bis 30 Gew.-% Wasser,
 (b) von 0,05 bis 25 Gew.-% mindestens einer kationischen Verbindung, erhältlich durch Reaktion von

(i) einer Mischung aus mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (I)



worin X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, und
 mindestens einer Monocarbonsäure der Formel (II)



worin R für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 21 Kohlenstoffatomen steht, mit

(ii) mindestens einem tertiären Amin der Formel (III)



worin R', R'' und R''' unabhängig voneinander für eine (C₂ bis C₆)-Hydroxyalkylgruppe, - insbesondere für 2'-Hydroxyethyl, stehen,

und anschließender Umsetzung des resultierenden Produkts mit

(iii) mindestens einem Quaternisierungsagens zur Quaternisierung mindestens einer im Reaktionsprodukt enthaltenen Aminogruppe, und

- (c) mindestens 25 Gew.-% mindestens eines Tensids, das von der kationischen Verbindung gemäß (b) verschieden ist.

2. Flüssige Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Wasser in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-% enthalten ist.

3. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** R in Formel (II) einen linearen oder verzweigten C₅ bis C₂₁-Kohlenwasserstoffrest mit 0 bis 3 Doppelbindungen bedeutet.

4. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass**

a. als Dicarbonsäure der Formel (I) Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder Mischungen davon ausgewählt wird; und/oder

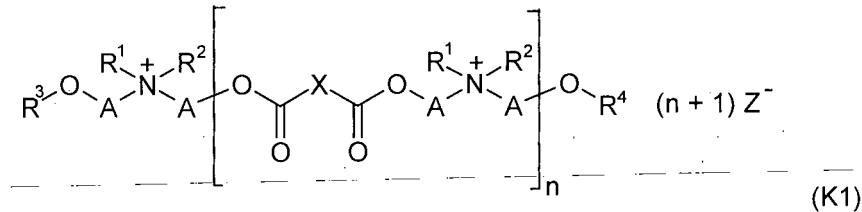
b. als Monocarbonsäure der Formel (II) Stearinsäure, Isostearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Octyldodecansäure, Capronsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, teilgehärtete Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Palmkernfettsäure, Talgfettsäure und Mischungen aus zwei oder mehreren der vorgenannten Säuren ausgewählt werden; und/oder

c. das molare Verhältnis der Monocarbonsäuren (II) zu Dicarbonsäuren (I) im Bereich von 1:1 bis 4:1, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1,5:1 bis 3:1 liegt, und das molare Verhältnis der Alkanolamine (III) zu der

EP 3 130 656 B1

Summe von Mono- und Dicarbonsäuren im Bereich von 1:1,2 bis 1:2,4, insbesondere bevorzugt im Bereich von 1:1,5 bis 1:1,8 liegt.

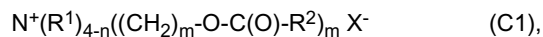
5. Flüssige Zusammensetzung gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine kationische Verbindung (b) eine Verbindung der Formel (K1) enthält,



worin

X für einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Butan-1,4-diyl, steht,
A für eine (C₂ bis C₆)-Alkandiyldiylgruppe, insbesondere für Ethan-1,2-diyl, steht,
R¹ für eine (C₂ bis C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acyloxy-(C₂ bis C₄)-alkylgruppe, insbesondere für 2-Hydroxyethyl oder 2-((C₆ bis C₂₂)-Acyloxy)ethyl, steht,
R² für Methyl oder Ethyl steht,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine (C₆ bis C₂₂)-Acylgruppe stehen,
n für 1 oder 2 steht, und
Z⁻ für ein Anion, insbesondere Methylsulfat, steht,
mit der Maßgabe, dass gemäß Formel (K1) mindestens eine der Gruppen R¹, R³ oder R⁴ einen (C₆ bis C₂₂)-Acylrest umfasst.

6. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** von 1,0 bis 15,0 Gew.-% mindestens einer kationischen Verbindung enthalten ist.
7. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 30 bis 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, mindestens eines besagten Tensids (c) enthalten ist.
8. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Tensid (c) mindestens ein anionisches Tensid und/oder mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten ist.
9. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** von 0,5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 3,0 bis 50,0 Gew.-%, mindestens eines nichtionischen Tensids als besagtes Tensid (c) enthalten ist.
10. Flüssige Zusammensetzung nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mindestens eine nichtionische Tensid ein alkoxylierter, vorteilhafterweise ethoxylierter, insbesondere primärer, Alkohol mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol umfasst, in dem der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann.
11. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1,0 bis 5,0 Gew.-%, mindestens eines kationischen Tensids der Formel (C1)



wobei

jedes R¹ unabhängig voneinander ein substituiertes oder unsubstituiertes, lineares oder verzweigtes Alkyl oder Alkenyl ist, vorzugsweise ein unsubstituiertes oder Hydroxy-substituiertes Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; jedes R² ein lineares oder verzweigtes, substituiertes oder unsubstituiertes Alkyl oder Alkenyl oder ein substi-

EP 3 130 656 B1

tuiertes oder unsubstituiertes (Hetero)aryl bis zu 26 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise lineares unsubstituiertes C₁₀₋₂₆ Alkyl, ist;
n 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1, 2 oder 3, ist;
m eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 4, ist; und
X⁻ ein beliebiges Anion ist,

als besagtes Tensid (c) enthalten ist.

12. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen pH-Wert < 6,5, vorzugsweise im Bereich 2 bis 5, hat.

13. Flüssige Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich 5 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, insbesondere 15 bis 25 Gew.%, mindestens einer Hydroxycarbonsäure mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen enthalten ist.

14. Flüssige Zusammensetzung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** als besagte Hydroxycarbonsäure mindestens eine Hydroxycarbonsäure ausgewählt aus mindestens einem Vertreter der Gruppe enthalten ist, die gebildet wird aus Zitronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Hydroxybernsteinsäure, Salicylsäure.

15. Flüssige Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in Form einer Portion, umfassend mindestens eine Kammer mit Wandungen aus wasserlöslichem Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine Kammer besagte vorportionierte flüssige Zusammensetzung enthält.

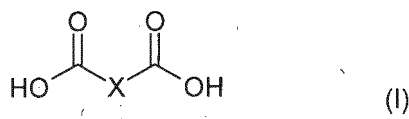
Claims

1. A liquid composition, containing

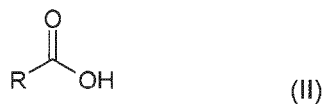
(a) from 0 to 30 wt.% of water,

(b) from 0.05 to 25 wt.% of at least one cationic compound, obtainable by reacting

(i) a mixture of at least one dicarboxylic acid of formula (I)



where X represents a saturated or unsaturated hydrocarbon functional group having 1 to 8 carbon atoms, and at least one monocarboxylic acid of formula (II)



where R represents a saturated or unsaturated hydrocarbon functional group having 5 to 21 carbon atoms, with

(ii) at least one tertiary amine of formula (III)



where R', R'' and R''' represent, independently of one another, a (C₂ to C₆) hydroxyalkyl group, in particular 2-hydroxyethyl,

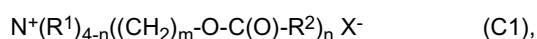
EP 3 130 656 B1

8. The liquid composition according to one of the preceding claims, **characterized in that** at least one anionic surfactant and/or at least one non-ionic surfactant is contained as the surfactant (c).

9. The liquid composition according to one of the preceding claims, **characterized in that** from 0.5 to 75 wt.%, preferably from 3.0 to 50.0 wt.%, of at least one non-ionic surfactant is contained as said surfactant (c).

10. The liquid composition according to claim 10 or 11, **characterized in that** the at least one non-ionic surfactant comprises an alkoxyated, advantageously ethoxylated, in particular primary, alcohol having 8 to 18 carbon atoms and, on average, 4 to 12 mols of ethylene oxide (EO) per mol of alcohol, in which the alcohol functional group can be linear or preferably methyl-branched in the 2 position or can contain linear and methyl-branched functional groups in admixture.

11. The liquid composition according to one of the preceding claims, **characterized in that** from 0.5 to 10 wt.%, preferably from 1.0 to 5.0 wt.%, of at least one cationic surfactant of formula (C1)



where

each R^1 , independently of one another, is a substituted or unsubstituted, linear or branched alkyl or alkenyl, preferably an unsubstituted or hydroxy-substituted alkyl having 1 to 10 carbon atoms;

each R^2 , independently of one another, is a linear or branched, substituted or unsubstituted alkyl or alkenyl or a substituted or unsubstituted (hetero)aryl up to 26 carbon atoms, preferably linear unsubstituted C_{10-26} alkyl;

n is 1, 2, 3 or 4, preferably 1, 2 or 3;

m is an integer from 1 to 20, preferably from 1 to 4; and

X^- is any anion,

is contained as said surfactant (c).

12. The liquid composition according to one of the preceding claims, **characterized in that** it has a pH of < 6.5, preferably in the range of 2 to 5.

13. The liquid composition according to one of the preceding claims, **characterized in that** from 5 to 30 wt.%, preferably from 10 to 30 wt.%, in particular from 15 to 25 wt.%, of at least one hydroxycarboxylic acid having 2 to 8 carbon atoms is additionally contained.

14. The liquid composition according to claim 13, **characterized in that** at least one hydroxycarboxylic acid selected from at least one representative of the group formed by citric acid, lactic acid, tartaric acid, hydroxysuccinic acid and salicylic acid is contained as said hydroxycarboxylic acid.

15. The liquid composition according to one of claims 1 to 14 in the form of a portion, comprising at least one chamber having walls made of water-soluble material, **characterized in that** at least one chamber contains said preportioned liquid composition.

Revendications

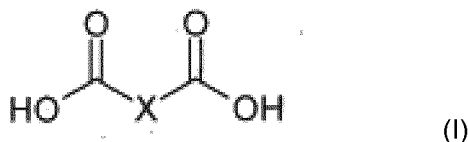
1. Composition liquide contenant

(a) de 0 à 30 % en poids d'eau,

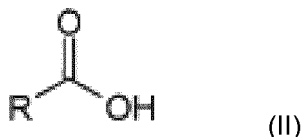
(b) de 0,05 à 25 % en poids d'au moins un composé cationique pouvant être obtenu par réaction

(i) d'un mélange d'au moins un acide dicarboxylique de la formule (I)

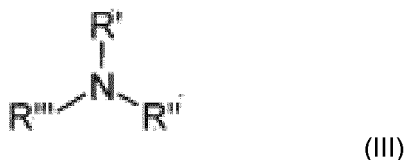
EP 3 130 656 B1



dans laquelle X représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé comportant de 1 à 8 atomes de carbone, et d'au moins un acide monocarboxylique de la formule (II)



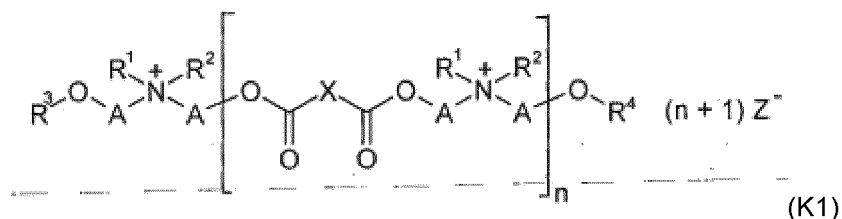
dans laquelle R représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé comportant de 5 à 21 atomes de carbone, avec (ii) au moins une amine tertiaire de la formule (III)



dans laquelle R', R'' et R''' représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe hydroxyalkyle en C₂ à C₆, en particulier un 2-hydroxyéthyle, puis par transformation du produit résultant avec (iii) au moins un agent de quaternisation destiné à quaterniser au moins un groupe amino contenu dans le produit de réaction, et

(c) au moins 25 % en poids d'au moins un tensioactif différent du composé cationique de (b).

2. Composition liquide selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** de l'eau est contenue dans une quantité de 0 à 20 % en poids.
3. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** R dans la formule (II) représente un radical hydrocarboné en C₅ à C₂₁ linéaire ou ramifié comportant 0 à 3 doubles liaisons.
4. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que**
 - a. l'on choisit comme acide dicarboxylique de la formule (I) l'acide succinique, l'acide maléique, l'acide glutarique, l'acide adipique ou leurs mélanges ; et/ou
 - b. l'on choisit comme acide monocarboxylique de la formule (II) l'acide stéarique, l'acide isostéarique, l'acide palmitique, l'acide myristique, l'acide laurique, l'acide caprique, l'acide caprylique, l'acide 2-éthylhexanoïque, l'acide 2-octyl-dodécanoïque, l'acide caproïque, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linoléique, l'acide gras de noix de coco partiellement hydrogéné, l'acide gras de palme, l'acide gras de palmiste, l'acide gras de suif et des mélanges d'au moins deux des acides susmentionnés ; et/ou
 - c. le rapport molaire des acides monocarboxyliques (II) aux acides dicarboxyliques (I) est dans la gamme allant de 1:1 à 4:1, de manière particulièrement préférée de 1,5:1 à 3:1, et le rapport molaire des alcanolamines (III) à la somme des acides monocarboxyliques et dicarboxyliques est dans la gamme allant de 1:1,2 à 1:2,4, de manière particulièrement préférée dans la gamme allant de 1:1,5 à 1:1,8.
5. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'au moins un composé cationique (b) contient un composé de la formule (K1)



dans laquelle

X représente un radical hydrocarboné saturé ou insaturé comportant 1 à 10 atomes de carbone, en particulier le butane-1,4-diyle,

A représente un groupe alcanediyle en C₂ à C₆, en particulier l'éthane-1,2-diyle,

R¹ représente un groupe hydroxyalkyle en C₂ à C₄ ou un groupe (acyloxy en C₆ à C₂₂)-(alkyle en C₂ à C₄), en particulier le 2-hydroxyéthyle ou le 2-(acyloxy en C₆ à C₂₂)éthyle,

R² représente un groupe méthyle ou éthyle,

R³ et R⁴ représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un groupe acyle en C₆ à C₂₂, n représente 1 ou 2, et

Z⁻ représente un anion, en particulier le méthylsulfate,

avec la condition que selon la formule (K1) au moins un des groupes R¹, R³ ou R⁴ comprend un radical acyle en C₆ à C₂₂.

6. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient de 1,0 à 15,0 % en poids d'au moins un composé cationique.

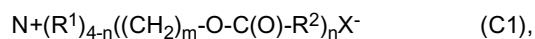
7. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient au moins 30 % en poids, de manière particulièrement préférée de 30 à 70 % en poids, de manière tout particulièrement préférée de 40 à 60 % en poids, d'au moins tensioactif (c) mentionné.

8. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient comme tensioactif (c) au moins un tensioactif anionique et/ou au moins un tensioactif non ionique.

9. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient, comme tensioactif (c) mentionné, de 0,5 à 75 % en poids, de préférence de 3,0 à 50,0 % en poids, d'au moins un tensioactif non ionique.

10. Composition liquide selon la revendication 10 ou 11, **caractérisée en ce que** l'au moins un tensioactif non ionique comprend un alcool alcoylé, avantageusement éthoxylé, notamment primaire comportant 8 à 18 atomes de carbone et en moyenne 4 à 12 mol d'oxyde d'éthylène (OE) par mol d'alcool, le radical alcool pouvant être linéaire ou de préférence à ramification méthylique en position 2 ou pouvant contenir des radicaux linéaires et à ramification méthylique dans le mélange.

11. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** contient, comme tensioactif (c) mentionné de 0,5 à 10 % en poids, de préférence de 1,0 à 5,0 % en poids, d'au moins un tensioactif cationique de la formule (C1)



dans laquelle

chaque R¹ est indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle ou alcényle linéaire ou ramifié, substitué ou non substitué, de préférence un groupe alkyle non substitué ou substitué par un groupe hydroxy, comportant 1 à 10 atomes de carbone ;

chaque R² représente un groupe alkyle ou alcényle substitué ou non substitué, linéaire ou ramifié, ou un groupe (hétéro)aryle substitué ou non substitué comportant jusqu'à 26 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle en C₁₀ à C₂₆ non substitué linéaire ;

n vaut 1, 2, 3 ou 4, de préférence 1, 2 ou 3 ;

m est un nombre entier de 1 à 20, de préférence de 1 à 4 ; et

X⁻ est un anion quelconque.

EP 3 130 656 B1

12. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle a une valeur de pH < 6,5, de préférence dans la gamme de 2 à 5.

5 13. Composition liquide selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'**elle contient en plus de 5 à 30 % en poids, de préférence de 10 à 30 % en poids, en particulier de 15 à 25 % en poids, d'au moins un acide hydroxycarboxylique comportant 2 à 8 atomes de carbone.

10 14. Composition liquide selon la revendication 13, **caractérisée en ce que** l'acide hydroxycarboxylique mentionné est au moins un acide hydroxycarboxylique choisi parmi un représentant du groupe qui est constitué de l'acide citrique, de l'acide lactique, de l'acide tartrique, de l'acide malique, de l'acide salicylique.

15 15. Composition liquide selon l'une des revendications 1 à 14 sous la forme d'une portion comprenant au moins une chambre munie de parois en matière hydrosoluble, **caractérisée en ce qu'**au moins une chambre contient ladite composition liquide préalablement portionnée.

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4308792 C1 [0029]
- DE 4409322 C1 [0029]
- DE 4026184 A1 [0033]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **EUGEN SCHOLZ.** *Angewandte Chemie*, 1935, vol. 48, ISBN 3-540-12846-8, 394-396 [0016]
- *CHEMICAL ABSTRACTS*, 187284-41-9 [0132]