PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 99/63042**
C11D 3/39, 17/00, 1/29	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03573

(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1999 (25.05.99)

(30) Prioritätsdaten:
198 24 708.7 3. Juni 1998 (03.06.98) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D–40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: RIEBE, Hans–Jürgen [DE/DE]; Spreestrasse 40, D–42697 Solingen (DE). VÖLKEL, Theodor [DE/DE]; Am Düsselufer 2, D–40699 Erkrath (DE). LAMBERT, Florence [FR/FR]; 11 Fauburg de la Bane, F–02400 Chateau Thierry (FR). PENNINGER, Josef [DE/DE]; Mozartstrasse 64, D–40724 Hilden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RO, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: AQUEOUS BLEACHING AGENT WITH VISCOSE STRUCTURE

(54) Bezeichnung: STRUKTURVISKOSES WÄSSRIGES BLEICHMITTEL

(57) Abstract

The invention aims at solving the problem of hydrogen peroxide wastage when the agent is poured on dirty textiles and the increased oxidative load on the textile when pretreatment agents containing peroxide are used in an aqueous bleaching agent serving as laundry pretreatment agent. This is substantially achieved by an agent containing 0.2 to 25 % by weight of hydrogen peroxide, complexing agents for heavy metals in a quantity of up to 5 % by weight, surfactants in a quantity of up to 15 % by weight, free–radical scavengers in a quantity of up to 0.1 % by weight and water in quantities ranging from 55 to 90 % by weight and a polysaccharide thickening active substance in quantities such that the substance has a viscosity in the range of from 200 mPa.s to 5,000 mPa.s at 20 °C and at rpm 20 (Brookfield rotational viscometer) and a viscosity at rpm 5 (Brookfield rotational viscometer) that is at least 1.5 higher than at rpm 50.

(57) Zusammenfassung

Bei einem wäßrigen Bleichmittel zur Anwendung als Wäschevorbehandlungsmittel sollte das Problem der Vergeudung von Wasserstoffperoxid beim Aufgiessen des Mittels auf verschmutzte Textilien wie auch das der erhöhten oxidativen Belastung des Textils durch den Einsatz von peroxidhaltigen Vorbehandlungsmitteln gelöst werden. Dies gelang im wesentlichen duch Bereitstellung eines Mittels, enthaltend 0,2 Gew.–% bis 25 Gew.–% Wasserstoffperoxid, Komplexbildner für Schwermetalle in einer Menge bis zu 5 Gew.–%, Tensid in einer Menge bis zu 15 Gew.–%, Radikalfänger in einer Menge bis zu 0,1 Gew.–% sowie Wasser in Mengen von 55 Gew.–% bis 90 Gew.–% und so viel eines polysaccharidischen Verdickungswirkstoffs, daß es bei 20 °C bei 20 Umdrehungen pro Minute (Brookfield Rotationsviskosimeter) eine Viskosität im Bereich von 200 mPa.s bis 5000 mPa.s, und bei 5 Umdrehungen pro Minute (Brookfield Rotationsviskosimeter) eine mindestens um den Faktor 1,5 höhere Viskosität aufweist als bei 50 Umdrehungen pro Minute.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Strukturviskoses wäßriges Bleichmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges Bleichmittel auf Wasserstoffperoxid-Basis, das insbesondere zur Anwendung als Wäschevorbehandlungsmittel, aber auch als Additiv in üblichen Waschverfahren geeignet ist, seine Verwendung als Wäschevorbehandlungsmittel sowie ein Waschverfahren unter Einsatz eines derartigen Mittels.

Um hartnäckige Anschmutzungen, sogenannte Flecken, von Textilien zu entfernen, werden diese häufig vor dem eigentlichen Waschprozeß mit speziellen Vorbehandlungsmitteln behandelt. Soweit es sich dabei um das Problem des Entfernens von bleichbaren Anschmutzungen handelt, kommen in der Regel peroxidhaltige Vorbehandlungsmittel zum Einsatz. Wegen der dann erleichterten Anwendungsbedingungen sind derartige Vorbehandlungsmittel normalerweise flüssig und werden direkt oder gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser auf den Fleck gegossen. Dabei wird durch intensive und längere Einwirkzeit des peroxidhaltigen Mittels eine verbesserte Entfernung der bleichbaren Flecken aus dem Textil erreicht, wenn man das Textil anschließend einem haushaltsüblichen Waschprozeß unterwirft, wobei neben maschinellen Waschverfahren auch die sogenannte Handwäsche zum Einsatz kommen kann.

Übliche flüssige peroxidhaltige Vorbehandlungsmittel sind relativ niedrigviskos, das heißt sie weisen in der Regel Viskositäten nicht über 200 mPa.s auf. Sie enthalten neben dem Peroxid üblicherweise Wasser und Tenside, die eine Verbesserung der Benetzbarkeit der Flecken beim Auftrag des Mittels bewirken sollen. Durch die hohe Netzwirkung und die niedrige Viskosität des Mittels kommt es zu einem starken Verlaufen des Produktes auf dem behandelten Textil, so daß auch bei sorgfältigem Auftrag des Mittels in aller Regel eine wesentlich größere Fläche als der eigentliche Fleck benetzt wird. Dies führt dazu, daß ein Teil des auf das Textil aufgebrachten Peroxids nicht zur Bleiche der Anschmutzung zur Verfügung steht, sondern sozusagen vergeudet wird, weil er sich nicht

in entsprechendem direkten Kontakt zum Fleck befindet. Ein weiteres Problem ergibt sich beim Eintrocknen des wäßrigen Vorbehandlungsmittels auf dem Textil dadurch, daß das Verdunsten des Wassers verstärkt an den Rändern der Flüssigkeit stattfindet, wodurch es im Sinne eines Chromatographieeffektes zu Konzentrationsgradienten der Flüssigkeitsinhaltsstoffe kommt. Hierdurch findet in der Randzone der Flüssigkeit eine Aufkonzentrierung von Flüssigkeitsinhaltsstoffen statt. Auch aus der Textiloberfläche stammende Substanzen, wie zum Beispiel Schwermetallionen, wandern verstärkt an den Rand der benetzten Fläche und treten dort in relativ hoher Konzentration auf. Dies führt zu verstärkter schwermetallkatalysierter Wasserstoffperoxid-Zersetzung im Randbereich der benetzten Fläche und damit zu einer erhöhten oxidativen Belastung der Textilfasern in diesem Bereich, was sich in bleibenden Veränderungen des Farbeindrucks bis hin zu Schädigungen des Textils äußern kann.

In der internationalen Patentanmeldung WO 96/26999 wird vorgeschlagen, diesem Problem durch den Einsatz von Chelatisierungsmitteln für Eisen, Kupfer oder Mangan zu begegnen, wohingegen in der europäischen Patentanmeldung EP 0 751 214 der Einsatz bestimmter Polyamine zur Vermeidung von Farb- und/oder Faserschädigungen empfohlen wird. Beides führt nicht in allen Fällen zu einer völlig zufriedenstellenden Lösung.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sowohl das Problem der Vergeudung von Wasserstoffperoxid wie auch das der erhöhten oxidativen Belastung des Textils durch den Einsatz von peroxidhaltigen Vorbehandlungsmittlen gelöst werden kann, die mit Hilfe eines speziellen Verdickungswirkstoffs auf eine erhöhte Viskosität eingestellt worden sind und eine bestimmte Strukturviskosität aufweisen, das heißt ein nicht-newton´sches Fließverhalten besitzen.

Unter Strukturviskosität soll hier der Effekt verstanden werden, daß das flüssige Mittel bei Einwirken geringer Scherkräfte eine höhere Viskosität aufweist als bei Einwirken höherer Scherkräfte. Üblicherweise ist die Viskositätsänderung nicht direkt proportional der Änderung der einwirkenden Scherkräfte, sondern die Viskosität steigt bei Scherkraft-

abnahmen im niedrigen Scherkraftbereich stärker an als bei solchen im hohen Scherkraftbereich. Diese Eigenschaft läßt sich experimentell dadurch überprüfen, daß man die Viskosität unter verschiedenen Scherbedingungen mißt. Eine Möglichkeit hierzu bietet ein übliches Rotationsviskosimeter bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Spindel.

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssiges wasserhaltiges Bleich- beziehungsweise Wäschevorbehandlungsmittel, enthaltend 0,2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasserstoffperoxid, Komplexbildner für Schwermetalle in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, Tensid in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, Radikalfänger in einer Menge bis zu 0,1 Gew.-% sowie Wasser in Mengen von 55 Gew.-% bis 90 Gew.-% und so viel an polysaccharidischem Verdickungswirkstoff, daß es bei 20 °C bei 20 Umdrehungen pro Minute (Brookfield Rotationsviskosimeter) eine Viskosität im Bereich von 200 mPa.s bis 5000 mPa.s, insbesondere 300 mPa.s bis 3000 mPa.s und bei 5 Umdrehungen pro Minute (Brookfield Rotationsviskosimeter) eine mindestens um den Faktor 1,5, insbesondere 2 bis 50 und besonders bevorzugt 2,5 bis 30 höhere Viskosität aufweist als bei 50 Umdrehungen pro Minute.

Zur Bestimmung der Strukturviskosität sind mehrere Messungen notwendig, wobei man bei Verwendung von üblichen Brookfield-Rotationsviskosimetern in der Regel nicht den gesamten Viskositätsbereich mit Hilfe der gleichen Spindel messen kann, sondern die für den jeweiligen Meßbereich vorgeschriebene Spindel einsetzt.

Als wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Wasserstoffperoxid, das für die Bleichleistung verantwortlich ist, in Mengen von vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Zur Herstellung derartiger Mittel kann auch von höher konzentriertem Wasserstoffperoxid ausgegangen werden.

Als polysaccharidischer Verdickungswirkstoff kommt ein gegebenenfalls modifiziertes Polymer aus Sacchariden wie Glukose, Galactose, Mannose, Gulose, Altrose, Allose etc. in Betracht. Vorzugsweise wird ein wasserlösliches Xanthan, wie es beispielsweise unter den Produktbezeichnungen Kelzan®, Rhodopol®, Ketrol® oder Rheozan® handelsüblich

ist, eingesetzt. Unter Xanthan versteht man ein Polysaccharid, welches demjenigen entspricht, das von dem Bakterienstamm Xanthomas campestris aus wäßrigen Lösungen von Glukose oder Stärke erzeugt wird (J. Biochem. Micobiol. Technol. Engineer. Vol. III (1961), S. 51 bis 63). Es besteht im wesentlichen aus Glukose, Mannose, Glucuronsäure und deren Acetylierungsprodukten und enthält ferner untergeordnete Mengen chemisch gebundener Brenztraubensäure. Auch der Einsatz wasserlöslicher Polysaccharidderivate, wie sie zum Beispiel durch Oxalkylierung mit beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, durch Alkylierung mit beispielsweise Methylhalogeniden und/oder Dimethylsulfat, durch Acylierung mit Carbonsäurehalogeniden oder durch verseifende Desacetylierung erhalten werden können, ist möglich. Der polysaccharidische Verdickungswirkstoff ist in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthalten. Er trägt ganz entscheidend nicht nur zur Viskosität, sondern auch zur Strukturviskosität der erfindungsgemäßen Mittel bei. Von besonderem Vorteil ist, daß bei Einsatz derartiger Verdickungswirkstoffe, insbesondere von Xanthan, sich die Viskosität über einen breiten Temperaturbereich von etwa -5 °C bis 40 °C nur unwesentlich ändert und auch bei Verlassen dieses Temperaturbereiches sich reversibel wieder Werte im obengenannten Viskositätsbereich einstellen, wenn man das Mittel wieder auf Raumtemperatur bringt.

Erfindungsgemäße Mittel enthalten ein Tensid oder mehrere Tenside in Mengen von vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 9 Gew.-%, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete anionische Tenside sind insbesondere solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12}-C_{18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12}-C_{18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α-

Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Neben den Methylestern der α-Sulfofettsäuren (MES) können auch deren verseifte Disalze eingesetzt werden. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10}-C_{20}-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{15}-Alkylsulfate sowie C_{14}-C_{15}-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anitontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7-C_{21}-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit 1

bis 4 EO. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9-C_{11}-Alkohole mit 7 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige

Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R^3CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



(I)

Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



(II)

in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylenrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^6 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1-C_4-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegen-

wart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere", sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder

Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung enthält ein erfindungsgemäß Mittel ein Tensidsystem aus Alkylethersulfat der allgemeinen Formel $R^1O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3X$, in der R^1 ein linearer oder verzweigtkettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, n eine Zahl von 1 bis 10 und X ein Alkali- oder Ammoniumion ist, und Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel $R^2O-(C_3H_6O)_l-(CH_2CH_2O)_m-(C_3H_6O)_n-OH$, in der R^2 ein linearer oder verzweigtkettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und m eine Zahl von 1 bis 10 und l sowie n eine Zahl von 0 bis 10 ist, im Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 2:1 bis 5:1.

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen geeigneten Komplexbildnern für Schwermetalle gehören Aminocarbonsäuren und gegebenenfalls funktionell modifizierte Phosphonsäuren, beispielsweise Hydroxy- oder Aminoalkanphosphonsäuren. Zu den brauchbaren Aminocarbonsäuren gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure. Unter den Phosphonsäuren kommen beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) beziehungsweise das Dinatriumsalz oder das Tetranatriumsalz dieser Säure, Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Auch die den genannten stickstoffhaltigen Verbindungen entsprechenden N-Oxide können eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Komplexbildnern gehört auch Ethylendiamin-N,N′-dibernsteinsäure (EDDS). Die in ihrer Säureform genannten Komplexbildner können als solche oder in Form der Natriumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von Mischungen aus Aminocarbonsäuren mit Phosphonsäuren. Komplexbildner für Schwermetalle sind in erfindungsgemäß Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthalten.

Zu den bekannten als Radikalfänger wirksamen Inhaltsstoffe, die in erfindungsgemäßen

Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% enthalten sind, gehören Phenole wie 1,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Butylhydroxytoluol, BHT), Hydrochinone wie Di-tert.-butyl-hydrochinon, Catechole wie Allylcatechol, alkylierte Diphenylamine oder N-Phenyl-α-Naphthylamine und Dihydrochinoline. Als bevorzugter Radikalfönger wird BHT eingesetzt. Um derartige normalerweise schlecht wasserlösliche Substanzen rasch in erfindungsgemäße Mittel einarbeiten zu können, hat es sich bewährt, sie in Form einer Lösung in einem wassermischbaren Lösungsmittel, zum Beispiel einem niederen Alkohol wie Ethanol oder Isopropanol, einzuarbeiten. Dabei ist es bevorzugt, sie so konzentriert einzusetzen, daß nur geringe Mengen derartiger Lösungsmittel, insbesondere höchstens 0,5 Gew.-%, in das erfindungsgemäße Mittel eingebracht werden.

Erfindungsgemäße Mittel sind vorzugsweise sauer und weisen insbesondere einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 auf. Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel systemverträgliche Säuren, insbesondere oben genannte Aminocarbon- oder Phosphonsäuren, Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Alkalihydrogensulfate. oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten.

Neben den genannten Inhaltsstoffen können erfindungsgemäße Mittel alle weiteren in Flüssigwaschmitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten, die mit den wesentlichen Bestandteilen, insbesondere dem Wasserstoffperoxid und dem Verdickungssystem, verträglich sind. Zu diesen gehören beispielsweise Schaumregulatorwirkstoffe, Farb- und Duftstoffe sowie gewünschtenfalls optische Aufheller.

Erfindungsgemäße Mittel können in wenig aufwendiger Weise durch einfaches Vermischen ihrer Inhaltsstoffe hergestellt werden. Sie sind homogene Systeme mit einer hohen Lagerstabilität und guter Fleckentfernungsleistung bei geringem Textil-schädigungspotential. Vorzugsweise werden sie zur Vorbehandlung verschmutzter Textilien vor deren Wäsche verwendet. Zusätzlich oder stattdessen kann man sie auch in

Form eines Additivs zu einem Waschmittel bei der insbesondere maschinellen Wäsche von Textilien einsetzen. Bei einem Waschverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel geht man vorzugsweise so vor, daß man ein flüssiges erfindungsgemäßes Mittel unverdünnt auf das verschmutzte Textil oder einen Teil des verschmutzten Textils, der den zu entfernenden Fleck umfaßt, aufbringt, es vorzugsweise dort nur so lange einwirken läßt, daß es nicht eintrocknet, und das Textil unter Verwendung von Wasser oder gegebenenfalls einer wäßrigen Waschlauge, die ein übliches Waschmittel enthält, insbesondere unter Einsatz einer maschinellen Vorrichtung wäscht. Dabei kann man eine weitere Menge des erfindungsgemäßen Mittels dem üblichen Waschmittel und/oder der wäßrigen Waschlauge zusetzen.

Beispiele

Durch einfaches Vermischen der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengenanteilen wurden flüssige bleichmittelhaltiges Wäschevorbehandlungsmittel **B1** und **B2** hergestellt, die durch Zusatz geringer Mengen an Phosphosäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt wurden und die ebenfalls in der Tabelle angebenen Viskosität (in mPa.s bei 20 °C) aufwiesen.

Tabelle 1: Zusammensetzung (Gew.-%)

Mittel	**B1**	**B2**
Wasserstoffperoxid	5	3,5
Ethersulfat[a)]	2	2
Niotensid[b)]	0,5	0,5
Keltrol® T	0,45	0,45
Komplexbildner[c)]	0,2	0,2
BHT	0,03	0,03
Ethanol	0,2	0,2
Wasser	auf 100	auf 100
Viskosität[d)]	910	910

a) Texapon® NSO, Hersteller Henkel KGaA

b) Arlipon® FT, Hersteller Henkel KGaA

c) 1:1-Gemisch aus Na-Hydroxyethandiphosphonat und Na-Methylglycindiacetat

d) Brookfield-Rotationsviskosimeter, Spindel Nr. 2, 20 Umdrehungen pro Minute

1 ml oder 2 ml der Mittel **B1** oder **B2**, je nach Größe der Flecken, wurde auf künstlich hergestellte, standardisierte Anschmutzungen auf Baumwollgewebe aufgetragen, mit

einem Gummiwischer verteilt und 10 Minuten einwirken lassen. Anschließend wurde die so behandelte Textilprobe zusammen mit 2 kg sauberer Füllwäsche unter Verwendung eines handelsüblichen bleichmittelfreien Feinwaschmittelpulvers **V1** (Dosierung 68 g) gewaschen (Miele Novotronic® 918, 1-Gangverfahren, 40 °C Kurzprogramm, Wasserhärte 16 °dH). Die Remission der Gewebeproben wurde nach dem Trocknen gemessen; in der nachfolgenden Tabelle ist der Farbabstandswert (ΔΔE) zum angeschmutzten Gewebe angegeben. Zum Vergleich sind die Werte, die man ohne Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels erhält, mit angegeben.

Tabelle 2: Farbabstandswerte

Anschmutzung	**V1**	**V1+B1**	**V1+B2**
Rotwein	3,0	7,4	7,8
Tee	1,0	8,1	7,8
Makeup	17,7	30,6	29,5

Man erkennt, daß bei Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels deutlich mehr an Anschmutzung abgelöst wird als mit dem herkömmlichen Waschmittel ohne vorherige Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels.

Patentansprüche

1. Flüssiges wasserhaltiges Bleich- beziehungsweise Wäschevorbehandlungsmittel, enthaltend 0,2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasserstoffperoxid, Komplexbildner für Schwermetalle in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, Tensid in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, Radikalfänger in einer Menge bis zu 0,1 Gew.-% sowie Wasser in Mengen von 55 Gew.-% bis 90 Gew.-% und so viel eines polysaccharidischen Verdickungswirkstoffs, daß es bei 20 °C bei 20 Umdrehungen pro Minute (Brookfield Rotationsviskosimeter) eine Viskosität im Bereich von 200 mPa.s bis 5000 mPa.s, und bei 5 Umdrehungen pro Minute (Brookfield Rotationsviskosimeter) eine mindestens um den Faktor 1,5 höhere Viskosität aufweist als bei 50 Umdrehungen pro Minute.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es polysaccharidischen Verdickungswirkstoff 0,05 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthält.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 1,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es bei 5 Umdrehungen pro Minute eine um den Faktor 2 bis 50, inbesondere 2,5 bis 30 höhere Viskosität aufweist als bei 50 Umdrehungen pro Minute.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der polysaccharidische Verdickungswirkstoff ein Xanthan ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 9 Gew.-% Tensid enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Tensidsystem aus Alkylethersulfat der allgemeinen Formel $R^1O\text{-}(CH_2CH_2O)_n\text{-}SO_3X$,

in der R^1 ein linearer oder verzweigtkettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, n eine Zahl von 1 bis 10 und X ein Alkali- oder Ammoniumion ist, und Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel R^2O-$(C_3H_6O)_l$-$(CH_2CH_2O)_m$-$(C_3H_6O)_n$-OH, in der R^2 ein linearer oder verzweigtkettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und m eine Zahl von 1 bis 10 und l sowie n eine Zahl von 0 bis 10 ist, im Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 2:1 bis 5:1 enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Radikalfänger enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sauer ist und insbesondere einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 aufweist.

11. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Vorbehandlung verschmutzter Textilien vor deren Wäsche.

12. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Additiv zu einem Waschmittel bei der insbesondere maschinellen Wäsche von Textilien.

13. Verfahren zum Waschen von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flüssiges Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 unverdünnt auf das verschmutzte Textil oder einen Teil des verschmutzten Textils aufbringt, und das Textil unter Verwendung von Wasser oder einer wäßrigen Waschlauge, die ein übliches Waschmittel enthält, insbesondere unter Einsatz einer maschinellen Vorrichtung wäscht.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß man dem üblichen Waschmittel und/oder der wäßrigen Waschlauge ein Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zusätzlich zu der über das Textil eingebrachten Menge zusetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

rnational Application No
PCT/EP 99/03573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/39 C11D17/00 C11D1/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 843 001 A (PROCTER & GAMBLE) 20 May 1998 (1998-05-20) page 2, line 37-40 page 4, paragraph 1 page 6, paragraph 2 page 8, paragraphs 4-7; claims 1-3,5,12	1,3,5-9, 11-14
A	EP 0 283 792 A (DEGUSSA) 28 September 1988 (1988-09-28) claims 1,2,7,14	1,2,5,6, 8,10-14
A	GB 2 281 744 A (PROCTER & GAMBLE) 15 March 1995 (1995-03-15) page 13, last paragraph - page 13, paragraph 1; claims 1,6	1,2,5,6, 8,10-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 September 1999	10/09/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

:rnational Application No
PCT/EP 99/03573

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 279 660 A (PROCTER & GAMBLE) 11 January 1995 (1995-01-11) page 14, paragraph 2; claims 1,3,6,11	1,2,4-8, 11-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

rnational Application No
PCT/EP 99/03573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 843001 A	20-05-1998	AU 5176398 A	03-06-1998
		NO 992266 A	07-07-1999
		WO 9821299 A	22-05-1998
EP 283792 A	28-09-1988	DE 3709348 A	06-10-1988
		AT 63333 T	15-05-1991
		DK 145788 A	22-09-1988
		FI 880198 A,B,	22-09-1988
		JP 63249769 A	17-10-1988
		TR 24071 A	01-03-1991
		US 4879057 A	07-11-1989
GB 2281744 A	15-03-1995	CA 2126382 A,C	31-12-1994
		JP 7070593 A	14-03-1995
GB 2279660 A	11-01-1995	CA 2125719 A,C	31-12-1994
		JP 7053994 A	28-02-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03573

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/39 C11D17/00 C11D1/29

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 843 001 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Seite 2, Zeile 37-40 Seite 4, Absatz 1 Seite 6, Absatz 2 Seite 8, Absätze 4-7; Ansprüche 1-3,5,12 ---	1,3,5-9, 11-14
A	EP 0 283 792 A (DEGUSSA) 28. September 1988 (1988-09-28) Ansprüche 1,2,7,14 ---	1,2,5,6, 8,10-14
A	GB 2 281 744 A (PROCTER & GAMBLE) 15. März 1995 (1995-03-15) Seite 13, letzter Absatz - Seite 13, Absatz 1; Ansprüche 1,6 --- -/--	1,2,5,6, 8,10-14

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. September 1999	10/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bellingen, I

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

rnationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03573

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 279 660 A (PROCTER & GAMBLE) 11. Januar 1995 (1995-01-11) Seite 14, Absatz 2; Ansprüche 1,3,6,11 -----	1,2,4-8, 11-14

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

rnationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03573

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 843001 A	20-05-1998	AU 5176398 A	03-06-1998
		NO 992266 A	07-07-1999
		WO 9821299 A	22-05-1998
EP 283792 A	28-09-1988	DE 3709348 A	06-10-1988
		AT 63333 T	15-05-1991
		DK 145788 A	22-09-1988
		FI 880198 A,B,	22-09-1988
		JP 63249769 A	17-10-1988
		TR 24071 A	01-03-1991
		US 4879057 A	07-11-1989
GB 2281744 A	15-03-1995	CA 2126382 A,C	31-12-1994
		JP 7070593 A	14-03-1995
GB 2279660 A	11-01-1995	CA 2125719 A,C	31-12-1994
		JP 7053994 A	28-02-1995