

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Mai 2010 (27.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/057723 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 1/04 (2006.01) *C11D 3/16* (2006.01)
C11D 3/02 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/063490

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 058 544.0
21. November 2008 (21.11.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Hen-
kelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEINE, Georg** [DE/
DE]; Hofstadt 4, 40822 Mettmann (DE). **BUNN, Ralf**
[DE/DE]; Leidenerstr. 171, 47839 Krefeld (DE). **EUTE-
BACH, Andrea** [DE/DE]; Domagkweg 47, 42109 Wup-
pertal (DE). **SONNENSCHNEIN, Frank** [DE/DE]; Mar-
tin-Luther-Str. 13 B, 42781 Haan (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: WASHING, CLEANING, POST-TREATING OR AUXILIARY WASHING AGENT CONTAINING SILVER

(54) Bezeichnung : SILBER-HALTIGES WASCH-, REINIGUNGS-, NACHBEHANDLUNGS- ODER WASCHHILFSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a liquid washing, cleaning, post-treating or auxiliary washing agent, comprising surfactant(s), silver and/or a silver compound and further common active ingredients of washing, cleaning, post-treating or auxiliary washing agents, stabilized by adding a non-neutralized fatty acid.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthaltend Tensid(e), Silber und/oder eine Silberverbindung sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmitteln, das durch Zugabe einer nicht-neutralisierten Fettsäure stabilisiert ist.



WO 2010/057723 A1

„Silber-haltiges Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthaltend Tensid(e), Silber und/oder eine Silberverbindung sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmitteln. Desweiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittels.

Durch die veränderten Waschgewohnheiten der Verbraucher kann es bei der Textilwäsche heutzutage zu einem Hygieneproblem kommen. Ein großer Teil der Wäsche wird mittlerweile bei 40 °C oder weniger gewaschen, einerseits wegen der Energiekosten, andererseits aber auch, um das Material und die Farben zu schonen. Viele moderne Textilarten sind tatsächlich nur bis 30 °C waschbar.

Bei einer 60 °C-Wäsche, wie sie früher die Regel war, wurden zuverlässig nahezu alle Keime vernichtet, zum einen durch die höhere Temperatur, zum anderen durch die in den üblicherweise verwendeten Universalwaschmitteln enthaltenen Bleichmittel.

Neben der niedrigeren Waschtemperatur ist jedoch heutzutage auch die Verwendung flüssiger Waschmittel üblich, die in der Regel frei von Bleichmitteln sind.

Somit können mit Bakterien, Schimmel- oder Hefepilzen verunreinigte Textilien nicht im erforderlichen Maße keimfrei gemacht werden, so dass unter Umständen eine (Re-) Infektion beim erneuten Kontakt des Verbrauchers mit der vermeintlich reinen Wäsche erfolgen kann.

Antimikrobiell wirksame Zusammensetzungen und ihr Einsatz in Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmitteln sind im Stand der Technik bekannt. Häufig handelt es sich bei den eingesetzten Desinfektionsmitteln um halogenhaltige Stoffe oder Phenolderivate oder andere aromatische Kohlenwasserstoffe, die aus Gründen der Umweltverträglichkeit als problematisch angesehen werden können. Andere, verträglichere Mikrobiozide haben nur ein eingeschränktes Wirkungsspektrum oder sind nur unter bestimmten physikalischen Bedingungen wirksam. Für Anwendungen im Haushalt besteht aber ein hoher Bedarf an antimikrobiellen Zusammensetzungen, die gegen ein breites Spektrum an Mikroorganismen wirksam und dabei umweltschonend sind; natürliche Bestandteile sind ebenfalls wünschenswert.

Silber bzw. Silberionen üben eine blockierende Wirkung auf Thiol-Enzyme in Mikroorganismen aus und besitzen so eine hohe bakterizide und fungizide Wirkung. Darüber hinaus wirkt Silber keimtötend. Im Stand der Technik sind deshalb, beispielsweise aus der EP 1670885 A1, bereits keimreduzierende Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthaltend Silber und/oder Silberionen bekannt.

Oftmals sind Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel, enthaltend Silber und/oder Silberionen nicht stabil, denn die in den Mitteln enthaltenen Silberionen können mit Verunreinigungen, wie Chlorid-Ionen zu lichtempfindlichen Silberchlorid-Salzen oder wie Sulfid zu schlecht löslichen Silbersulfid-Salzen reagieren. In einem (stark) alkalischen Medium können lösliche Silberionen zunächst zu AgOH und dann weiter zu schwerlöslichem Ag_2O reagieren. Neben der Schwerlöslichkeit dieser Silbersalze bewirken insbesondere die Silberoxide und Silbersulfide trotz geringer Mengen erhebliche Farbveränderungen, insbesondere eine Braun- oder Schwarzfärbung, der flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel.

Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, ein stabiles Silber- und/oder Silberionen-haltiges keim-reduzierendes flüssiges Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein flüssiges Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel, enthaltend

- (a) 2 bis 60 Gew.-% eines Tensids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nicht-ionischen, kationischen und zwitterionischen Tensiden sowie Mischungen daraus,
- (b) Silber in elementarer und/oder oxidiert Form,
- (c) 0,01 bis 10 Gew.-% nicht-neutralisierte Fettsäure
- (d) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch die Gegenwart von nicht-neutralisierter Fettsäure eine Stabilisierung des elementaren Silbers und/oder des Silberkations erreicht werden kann, ohne dass eine Beeinträchtigung der keimtötenden Wirkung des flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel auftritt.

Es ist bevorzugt, dass die Silberverbindung aus der Gruppe bestehend aus Silberacetat, Silbercitrat, Silberdiaminchlorid-Komplex, Silbercyclodextrin-Komplex, Silberdicyanokalium-Komplex, Silberphthalimid, Silberphenylcyanamid, Silber(ethylthioharnstoff)-Komplex, Silberimidazolot, Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe, Silber-Kronenether, Silbernitrat und Mischungen daraus ausgewählt ist. Besonders bevorzugt enthält das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel Silbernitrat.

Diese Silberverbindungen weisen eine ausreichend hohe Löslichkeit aus und fallen nicht aus den flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmitteln aus.

Es ist ferner bevorzugt, dass die Menge an elementarem Silber und/oder Silberverbindung 0,0001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel, beträgt.

Es ist insbesondere bevorzugt, dass das Verhältnis nicht-neutralisierte Fettsäure zu elementarem Silber und/oder der Menge an Silberkation größer gleich 8 zu 1 beträgt. Bei Einstellung dieses Verhältnisses wird eine besonders effektive Stabilisierung des Silbers bzw. des Silberkations erzielt.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, beträgt. Mit Hilfe dieser Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure wird eine effektive Stabilisierung des Silbers bzw. des Silberkations erreicht. Zu hohe Mengen an nicht-neutralisierter Fettsäure können zu einer unerwünschten Eintrübung des flüssigen Mittels führen, da nicht die gesamte Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure in dem jeweiligen Mittel gelöst werden kann.

Es kann bevorzugt sein, dass das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel zusätzlich 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das flüssige gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, Ammoniumhydroxid enthält. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass besonders klare und somit ästhetisch ansprechende Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel durch Zugabe bereits geringer Mengen an Ammoniumhydroxid erhalten werden.

Bevorzugte flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel enthalten die neutralisierte und die nicht-neutralisierte Form einer Fettsäure. Mit Hilfe des pH-Wertes des flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittels bzw. durch Zugabe eines pH-Stellmittels kann auf einfache und schnelle Weise ein stabiles, Fettsäureseife- und Silberhaltiges Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel hergestellt werden.

Es kann bevorzugt sein, dass das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel als Weichspüler konfektioniert ist, der 0,5 bis 50 Gew.-% kationisches Tensid enthält.

Solche erfindungsgemäßen Weichspüler weisen den Vorteil auf, dass die Wäschestücke in einem abschließenden Behandlungsgang der Waschmaschine mit dem keimreduzierenden Silber in Berührung kommen, wodurch die Keimanzahl auf der Oberfläche der Wäschestücke nochmals reduziert wird. Darüber hinaus wirkt das Mittel an sich keimreduzierend und verhindert auf diese Weise die Verkeimung des Weichspülerdosierfaches, die sich oftmals in unansehnlicher schwarzer Verfärbung und Belagsbildung äußert, die Missfallen beim Verbraucher erregt.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthaltend

- (a) 2 bis 60 Gew.-% eines Tensids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nicht-ionischen, kationischen und zwitterionischen Tensiden sowie Mischungen daraus

(b) Silber und/oder eine Silberverbindung und
(c) weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln,
wobei dem Mittel ferner 0,01 bis 10 Gew.-% nicht-neutralisierte Fettsäure, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, zugesetzt werden.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung von nicht-neutralisierter Fettsäure zur Stabilisierung silberhaltiger flüssiger Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel.

Im Folgenden soll die Erfindung, unter anderem anhand von Beispielen, detaillierter beschrieben werden.

Als essentiellen Bestandteil enthält das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel Silber und/oder eine Silberverbindung.

Erfindungsgemäß wird Silber entweder in elementarer Form oder in Form seiner Verbindungen eingesetzt. Wird das Silber in elementarer Form eingesetzt, so weist es vorzugsweise Partikelgrößen von 0,1 bis 100 µm auf. Noch feinere Partikelgrößen des Silbers lassen sich durch Einsatz des elementaren Silbers in kolloidaler Form erreichen, wobei das Silber Partikelgrößen von 0,001 bis 0,1 µm aufweist.

Es ist allerdings bevorzugt, dass das Mittel eine Silberverbindung enthält und diese Silberverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silberacetat, Silbercitrat, Silberdiaminchlorid-Komplex, Silbercyclodextrin-Komplex, Silberdicyanokalium-Komplex, Silberphthalimid, Silberphenylcyanamid, Silber(ethylenthioharnstoff)-Komplex, Silberimidazol, Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe, Silber-Kronenether, Silbernitrat und Mischungen daraus. Die Silberverbindungen werden vorzugsweise in Form von Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen zugesetzt. Besonders bevorzugt enthält das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel Silbernitrat, welches in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt wird.

Die Menge an elementarem Silber und/oder Silberverbindung beträgt vorzugsweise 0,0001 bis 1 Gew.-% und mehr bevorzugt zwischen 0,001 und 0,25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel. Ganz besonders bevorzugte flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel enthalten 0,01 bis 0,1 Gew.-% an elementarem Silber und/oder einer Silberverbindung, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel.

Als weiteren essentiellen Bestandteil enthält das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nicht-neutralisierte Fettsäure.

Die Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure in dem Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel hängt auch von der Menge an eingesetztem Silber bzw. an eingesetzter Silberverbindung ab. Im Allgemeinen liegt die Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure in dem Bereich von 0,01 % bis 10 %, bevorzugt 0,1 % bis 5 % und stärker bevorzugt 0,5 bis 3 %, um eine optimale Stabilisierung bei minimalen Kosten zu erhalten.

Dabei ist es ferner bevorzugt, dass das Verhältnis nicht-neutralisierte Fettsäure zu elementarem Silber und/oder der Menge an Silberkation größer gleich 8 zu 1 beträgt. Um eine effektive Stabilisierung des Silbers und/oder Silberverbindung zu erzielen, ist es notwendig, die nicht-neutralisierte Fettsäure in großem Überschuß einzusetzen. Es hat sich gezeigt, dass bei einem Verhältnis nicht-neutralisierte Fettsäure zu elementarem Silber und/oder der Menge an Silberkation kleiner 8 zu 1 oftmals keine ausreichende Stabilisierung erreicht wird und es zu unerwünschten Ausfällung und/oder Farbveränderungen kommen kann.

Geeignete Fettsäuren umfassen Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Ölsäure und Behensäure sowie insbesondere natürliche Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren.

Die Bestimmung des Gehalts bzw. die Einstellung des Gehalts an nicht-neutralisierter Fettsäure in einem flüssigen, Fettsäureseife-haltigen Wasch- oder Reinigungsmittel kann einerseits experimentell (beispielsweise mittels Titration) oder bei Kenntnis des pKa-Wertes der eingesetzten Fettsäure mit Hilfe der Henderson-Hasselbalch-Gleichung erfolgen.

Das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel enthält 2 bis 60 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen und zwitterionischen Tenside sowie Mischungen daraus.

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 bzw. 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, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO, 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-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 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.

Aus leistungstechnischer Sicht und im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit wird besonders bevorzugt ein linearer, ethoxylierte mit 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt.

Eine weitere Klasse bevorzugter nichtionischer Tenside sind Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid. Diese werden insbesondere in Textilwaschmitteln bevorzugt eingesetzt, da sie eine besonders hohe Reinigungsleistung an speziellen Flecken, wie beispielsweise Motorenöl, besitzen.

Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in dem Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel.

Neben dem/den nichtionischen Tensid(en) kann die Tensidmischung des Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittels auch ein anionisches Tensid. Als anionisches Tensid werden vorzugsweise Sulfonate, Sulfate, Seifen und Mischungen daraus eingesetzt.

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 Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem

Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

Auch bevorzugte 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.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin oder Methylethylamin.

Es kann bevorzugt sein, dass das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel die neutralisierte und die nicht-neutralisierte Form einer Fettsäure enthält. Dies ist insbesondere bei Fettsäureseifen-haltigen flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel vorteilhaft, da dort ganz einfach über den pH-Wert, beispielsweise mittels Zugabe von pH-Stellmitteln, die für eine Stabilisierung des Silbers bzw. des Silberkations notwendige Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure eingestellt werden kann.

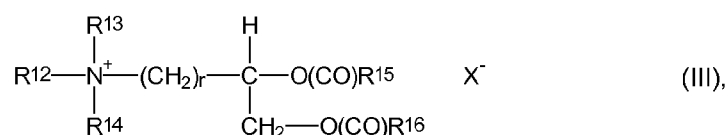
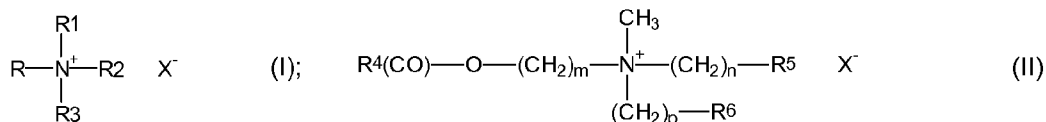
Alternativ kann sich die Fettsäureseife von einer anderen Fettsäure ableiten als die Fettsäure, die zur Stabilisierung des elementaren Silbers und/oder dem Silberkation eingesetzt wird.

Es hat sich gezeigt, dass besonders stabile und ästhetisch ansprechende Wasch- oder Reinigungsmittel, die Silber und/oder eine Silberverbindung sowie Fettsäureseife enthalten, erhalten werden, wenn das Verhältnis nicht-neutralisierte Fettsäure zu Fettsäureseife zwischen 5 : 95 und 60 : 40, mehr bevorzugt zwischen 10 : 90 und 40 : 60, beträgt.

Nachbehandlungsmittel in Form von Weichspülern enthalten kationische Tenside, die einen weichmachenden Effekt besitzen.

Die kationischen Tenside umfassen beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen wie Monoalk(en)yltrimethylammonium-Verbindungen, Dialk(en)yl dimethylammonium-Verbindungen, Mono-, Di- oder Triester von Fettsäuren mit Alkanolaminen.

Geeignete Beispiele für quaternäre Ammoniumverbindungen sind beispielsweise in den Formeln (I) bis (III) gezeigt:



wobei in (I) R für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen gesättigten C_1 - C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R^2 und R^3 entweder gleich R oder R^1 sind oder für einen aromatischen Rest stehen. X^- steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (I) sind Monotalgtrimethylammoniumchlorid, Monostearyltrimethylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

Verbindungen der Formel (II) und (III) sind so genannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch eine hervorragende biologische Abbaubarkeit aus. In Formel (II) steht R^4 für einen aliphatischen Alk(en)ylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und/oder gegebenenfalls mit Substituenten; R^5 steht für H, OH oder $\text{O}(\text{CO})\text{R}^7$, R^6 steht unabhängig von R^5 für H, OH oder $\text{O}(\text{CO})\text{R}^8$, wobei R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alk(en)ylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X^- kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen Anionen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^5 die Gruppe $\text{O}(\text{CO})\text{R}^7$ darstellt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^5 die Gruppe $\text{O}(\text{CO})\text{R}^7$ darstellt und R^4 und R^7 Alk(en)ylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen sind. Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^6 zudem für OH steht. In Formel (III) steht R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für eine C_{1-4} -Alkyl-, Alkenyl- oder Hydroxyalkylgruppe, R^{15} und R^{16} jeweils unabhängig ausgewählt eine C_{8-28} -Alkylgruppe, X^- ist ein Anion und r ist eine Zahl zwischen 0 und 5 ist. Beispiele umfassen Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyloxyethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat, 1,2-Bis-[tagacyloxy]-3-

trimethylammoniumpropanchlorid, Methyl-N,N-bis(stearoyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat oder N,N-Dimethyl-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammoniummethosulfat.

Anstelle der Estergruppe $O(CO)R$, wobei R für einen langkettigen Alk(en)ylrest steht, können weichmachende Verbindungen eingesetzt werden, die folgende Gruppen aufweisen: $RO(CO)$, $N(CO)R$ oder $RN(CO)$ weisen, wobei von diesen Gruppen $N(CO)R$ -Gruppen bevorzugt sind.

Ein weiterer vorteilhafter Inhaltsstoff der Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel kann Ammoniumhydroxid sein. Es hat sich gezeigt, dass bereits geringe Mengen von 0,01 Gew.-% Ammoniumhydroxid, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, zu sehr klaren und somit ästhetisch sehr ansprechenden Mitteln führen.

Zusätzlich zu den Tensiden, dem Silber bzw. der Silberverbindung und der nicht-neutralisierten Fettsäure kann das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümöl, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotöpfe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

Als Gerüststoffe, die in dem Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel enthalten sein können, sind aus Gründen der Ästhetik lösliche, organische Gerüststoffe bevorzugt.

Organische Gerüststoffe 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, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente. Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet.

Citronensäure, beziehungsweise deren Salze, werden bevorzugt als lösliche, organische Gerüststoffe in den flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmitteln eingesetzt.

Das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel kann auch ein Enzym oder eine Mischung aus Enzymen enthalten. Geeignet sind insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, (Poly)Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen, Hemicellulase, Cutinasen, β -Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Mannanasen, Tannanasen, Esterasen/Polyesterasen, Perhydrolasen, Oxireduktasen und/oder Laccasen.

Zur Stabilisierung der Enzyme können die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel Stabilisierungsmittel wie Borsäure bzw. Borate, Borsäure-Derivate oder Aminoalkohole enthalten.

Um den pH-Wert des Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittels in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen. Bevorzugte pH-Stellmittel sind NaOH oder Citronensäure.

Der pH-Wert des Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittels liegt bevorzugt zwischen 5 und 8,5 und mehr bevorzugt zwischen 7,5 und 8,5.

Das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel enthält vorzugsweise ein Parfüm. Als Parfümöle können einzelne Riechstoffverbindungen, zum Beispiel die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel können zum Waschen und/oder Reinigen und/oder Konditionieren von textilen Flächengebilden verwendet werden.

Ein Weg zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel besteht darin, dem fertigen, flüssigen Mittel Silber zuzugeben, wobei es sowohl in fester, vorzugsweise feinverteilter Form zum Einsatz kommt, als auch als Lösung, Suspension oder Dispersion von Silber in geeigneten Lösungsmitteln. Auch Silberverbindungen sowie Lösungen, Suspensionen oder Dispersionen von Silberverbindungen sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Die Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren. So können beispielsweise die Bestandteile der Wasch-, Reinigungsmittel einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, die sauren Komponenten, falls jeweils vorhanden, wie beispielsweise die Alkylarylsulfonate, Citronensäure, Borsäure, Phosphonsäure, die Fettalkoholethersulfate, usw., und die nichtionischen Tenside zweckmäßigerweise vorgelegt werden. Die nicht-wässrigen Lösungsmittel, falls vorhanden, werden vorzugsweise auch zu diesem Zeitpunkt zugegeben, die Zugabe kann aber auch zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Anschließend wird die nicht-neutralisierte Fettsäure zugegeben und danach werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt.

Enthält das flüssige Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel auch neutralisierte Fettsäure ist es zweckmäßig nach Zugabe der Tenside und der nicht-wässrigen Lösungsmittel, falls vorhanden, eine Base (einschließlich Ammoniumhydroxid, falls vorhanden) vorzulegen, dann die nicht-neutralisierte Fettsäure zugegeben und anschließend einen Teil der nicht-neutralisierten Fettsäure bei 50 bis 60 °C zu verseifen. Dann werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt.

Die Herstellung eines Nachbehandlungsmittels in Form eines Weichspülers kann nach dem Fachmann geläufigen Techniken zur Herstellung von Weichspülern erhalten werden. Dies kann beispielsweise durch Aufmischen der Rohstoffe, gegebenenfalls unter Einsatz von hochscherenden Mischapparaturen, geschehen. Es empfiehlt sich ein Aufschmelzen des kationischen Tensids und ein nachfolgendes Dispergieren der Schmelze in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser. Die weiteren Inhaltsstoffe, einschließlich der nicht-neutralisierten Fettsäure, können durch einfaches Zumischen in die Weichspüler integriert werden.

In allen Fällen wird als letzter Schritt das Silber bzw. die Silberverbindung zugesetzt.

Es kann sich auch anbieten, das Silber kolloidal im Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel durch Homogenisation in einer Kolloidmühle oder durch Lichtbogenzerstäubung eines Silberdrahtes zu erzeugen.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen von einer Vergleichsrezepturen V1 sowie die Zusammensetzungen von fünf erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln E1 bis E5 gezeigt (alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf das Mittel, angegeben):

Tabelle 1

	V1	E1	E2	E3	E4	E5
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	12	12	12	12	12	12
N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid	2	2	2	2	2	2
AgNO ₃	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017
Farnesol	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
C ₁₄ -Fettsäure	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61	1,61
Citronensäure	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,22
NaOH	0,38	0,32	0,23	0,18	0,13	0,13
NH ₄ OH	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
pH-Wert	11,5	10,04	8,99	8,5	8,03	7,5
Nicht-neutralisierte Fettsäure [Gew.-% im Mittel]	0,0007	0,0206	0,2033	0,4970	0,9150	1,316
Fettsäureseife [Gew.-% im Mittel]	1,6093	1,5894	1,4067	1,1130	0,6950	0,2940
% nicht-neutralisierte Fettsäure	0	1,3	12,6	30,9	56,8	81,7
% Fettsäureseife	100	98,7	87,4	69,1	43,2	18,3
Nicht-neutralisierte Fettsäure / Silberkation	--	2:1	20:1	50:1	92:1	132:1

Die Bestimmung des Gehaltes an nicht-neutralisierter Fettsäure und an Fettsäureseife erfolgte unter Anwendung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung unter Verwendung eines pKa-Wertes von 8,15 für Myristinsäure (J. R. Kanicky, A. F. Poniatowski, N. R. Mehta, und D. Shah, *Langmuir*, Band 16, S. 172 -177, 2000).

Das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel V1 zeigte bereits mehrere Stunden nach der Herstellung eine merkliche Farbveränderung. Dagegen waren die Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel E2 bis E4 auch nach 4 Wochen noch klare Formulierungen, die keinerlei Farbveränderung zeigten. Das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel E6 zeigte zwar nach 4 Wochen auch noch keine Farbveränderung, war aber von Anfang an leicht trüb. Das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel E1 zeigte zwar auch eine Farbveränderung, diese trat aber deutlich später und schwächer auf, als bei dem Wasch- oder Reinigungsmittel V1.

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen weiterer sechs erfindungsgemäßer Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlhilfsmittel E6 bis E11 gezeigt (alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf das Mittel, angegeben):

Tabelle 2

	E6	E7	E8	E9	E10	E11
C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol mit 7 EO	12	12	12	--	5	--
Lineare C ₁₁₋₁₃ -Alkylbenzolsäure	--	--	--	--	12	--
AgNO ₃	0,017	0,017	0,017	0,04	0,017	0,017
Farnesol	0,05	0,05	0,02	--	0,05	0,05
Kokosfettsäure	5,13	5	5,07	1,25	2,0	10,0
Citronensäure	1	0,15	0,1	--	1	--
NaOH	--	1,99	1,49	0,48	0,48	3,43
NH ₄ OH	3,05	0,01	--	--	0,4	--
Wasser	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100	Ad 100
pH-Wert	8,6	11,4	8,15	11,5	8,7	8,6

Die Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlhilfsmittel E6 bis E11 waren auch nach 4 Wochen noch klare Formulierungen, die keinerlei oder lediglich ganz geringe Farbveränderungen zeigten.

Die Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlhilfsmittel E1 bis E11 zeigten sowohl gegen gram-positive Testkeime (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*) als auch gegen Hefe (*Candida albicans*) eine gute Wirksamkeit.

Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthaltend
(a) 2 bis 60 Gew.-% eines Tensids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen und zwitterionischen oberflächenaktiven Mitteln sowie Mischungen daraus,
(b) Silber und/oder eine Silberverbindung,
(c) nicht-neutralisierte Fettsäure
(d) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmitteln.
2. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Silberverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silberacetat, Silbercitrat, Silberdiaminchlorid-Komplex, Silbercyclodextrin-Komplex, Silberdicyanokalium-Komplex, Silberphthalimid, Silberphenylcyanamid, Silber(ethylenthioharnstoff)-Komplex, Silberimidazolot, Übergangsmetall-NHC-Calix[4]aren-Komplexe, Silber-Kronenether, Silbernitrat und Mischungen daraus enthält.
3. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Silber und/oder Silberverbindung 0,0001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel.
4. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis nicht-neutralisierte Fettsäure zu elementarem Silber und/oder der Menge an Silberkation größer gleich 8 zu 1 beträgt.
5. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an nicht-neutralisierter Fettsäure zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, beträgt.
6. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, es zusätzlich 0,01 bis 3 Gew.-% Ammoniumhydroxid, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthält.
7. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es die neutralisierte und die nicht-neutralisierte Form einer Fettsäure enthält.

8. Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es als Weichspüler konfektioniert ist, der 0,5 bis 50 Gew.-% kationisches Tensid enthält.
9. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, enthaltend
(a) 2 bis 60 Gew.-% eines Tensids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus anionischen, nichtionischen, kationischen und zwitterionischen Tensiden sowie Mischungen daraus
(b) Silber und/oder eine Silberverbindung und
(c) weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, wobei dem Mittel ferner 0,01 bis 10 Gew.-% nicht-neutralisierte Fettsäure, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel, zugesetzt werden.
10. Verwendung von nicht-neutralisierter Fettsäure zur Stabilisierung silberhaltiger flüssiger Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschhilfsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/063490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D1/04 C11D3/02 C11D3/16 C11D3/20

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)
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)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/029213 A2 (PURE BIOSCIENCE [US]; ARATA ANDREW B [US]; PREUSS ANDREA [CH] PURE BIO) 16 March 2006 (2006-03-16)	1-5,7-10
Y	table 56	6
X	US 2006/051430 A1 (ARATA ANDREW B [US] ET AL) 9 March 2006 (2006-03-09)	1-5,7-10
Y	table 20	6
A	WO 2004/083352 A1 (HENKEL KGAA [DE]; ORLICH BERNHARD [DE]; BLASEY GERHARD [DE]) 30 September 2004 (2004-09-30)	1-10
	claims 1-13	
A,P	WO 2008/145446 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; MEINE GEORG [DE]; EUTEBACH ANDREA [DE]; WEID) 4 December 2008 (2008-12-04)	1-10
	page 8, paragraph 4; claims 1-15	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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

11 February 2010

Date of mailing of the international search report

18/02/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richards, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/063490

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006029213	A2	16-03-2006	AU 2005282429 A1	16-03-2006
			BR PI0514935 A	01-07-2008
			CA 2579583 A1	16-03-2006
			EA 200700579 A1	26-10-2007
			EP 1796659 A2	20-06-2007
			JP 2008512387 T	24-04-2008
			KR 20070073757 A	10-07-2007
			US 2006115440 A1	01-06-2006
US 2006051430	A1	09-03-2006	CN 101076251 A	21-11-2007
			ZA 200702766 A	28-10-2009
WO 2004083352	A1	30-09-2004	DE 10312617 A1	07-10-2004
			EP 1670885 A1	21-06-2006
WO 2008145446	A1	04-12-2008	DE 102007025561 A1	04-12-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063490

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D1/04 C11D3/02 C11D3/16 C11D3/20

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/029213 A2 (PURE BIOSCIENCE [US]; ARATA ANDREW B [US]; PREUSS ANDREA [CH] PURE BIO) 16. März 2006 (2006-03-16)	1-5,7-10
Y	Tabelle 56	6
X	US 2006/051430 A1 (ARATA ANDREW B [US] ET AL) 9. März 2006 (2006-03-09)	1-5,7-10
Y	Tabelle 20	6
A	WO 2004/083352 A1 (HENKEL KGAA [DE]; ORLICH BERNHARD [DE]; BLASEY GERHARD [DE]) 30. September 2004 (2004-09-30)	1-10
	Ansprüche 1-13	
A,P	WO 2008/145446 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; MEINE GEORG [DE]; EUTEBACH ANDREA [DE]; WEID) 4. Dezember 2008 (2008-12-04)	1-10
	Seite 8, Absatz 4; Ansprüche 1-15	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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

11. Februar 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richards, Michael

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063490

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006029213 A2	16-03-2006	AU 2005282429 A1	16-03-2006
		BR PI0514935 A	01-07-2008
		CA 2579583 A1	16-03-2006
		EA 200700579 A1	26-10-2007
		EP 1796659 A2	20-06-2007
		JP 2008512387 T	24-04-2008
		KR 20070073757 A	10-07-2007
		US 2006115440 A1	01-06-2006
US 2006051430 A1	09-03-2006	CN 101076251 A	21-11-2007
		ZA 200702766 A	28-10-2009
WO 2004083352 A1	30-09-2004	DE 10312617 A1	07-10-2004
		EP 1670885 A1	21-06-2006
WO 2008145446 A1	04-12-2008	DE 102007025561 A1	04-12-2008