

(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
4. Dezember 2008 (04.12.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/145446 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A01N 59/16 (2006.01) C11D 3/02 (2006.01)
A61L 2/238 (2006.01) C11D 3/20 (2006.01)
C11D 3/00 (2006.01) C11D 3/33 (2006.01)

Piotr [DE/DE]; Heuchterstr. 39, 41844 Wegberg-Arsbeck
(DE). WATTEBLED, Carine [FR/DE]; Itterstrasse 55,
40589 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/054210

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. April 2008 (08.04.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2007 025 561.8 31. Mai 2007 (31.05.2007) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MEINE, Georg
[DE/DE]; Hofstadt 4, 40822 Mettmann (DE). EU-
TEBACH, Andrea [DE/DE]; Domagkweg 47, 42109
Wuppertal (DE). WEIDE, Mirko [DE/DE]; An-
ton-Betz-Str. 50, 40223 Düsseldorf (DE). MALECKI,

(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, 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, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: DETERGENT OR CLEANING AGENT HAVING AN ANTI-BACTERIAL EFFECT

(54) Bezeichnung: WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT ANTIBAKTERIELLER WIRKUNG

(57) Abstract: The invention relates to a detergent or cleaning agent having an anti-microbial composition. The anti-microbial composition is formed of a water-soluble silver salt and a complexing agent. The detergent or cleaning agent and the anti-microbial composition can be used for inhibiting the growth of microorganisms on textiles and on hard household surfaces, and may be utilized in a method for treating and cleaning contaminated household surfaces.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung beschrieben. Die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung wird aus einem wasserlöslichen Silbersalz und einem Komplexbildner gebildet. Das Wasch- oder Reinigungsmittel sowie die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung können zur Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen auf Textilien sowie auf harten Oberflächen im Haushalt verwendet und in einem Verfahren zur Behandlung und Reinigung verkeimter Oberflächen im Haushalt eingesetzt werden.



WO 2008/145446 A1

Wasch- oder Reinigungsmittel mit antibakterieller Wirkung

Die Erfindung betrifft ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e), weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung. Die Erfindung betrifft auch eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung, die Verwendung des Wasch- oder Reinigungsmittels bzw. der antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung sowie Verfahren zu deren Herstellung.

Antimikrobiell wirksame Zusammensetzungen und ihr Einsatz in Wasch- oder Reinigungsmitteln 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.

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.

Andererseits kann es auch im Haushalt zur Kontamination mit verschiedenen Mikroorganismen kommen. So können sich beispielsweise Schimmelpilzsporen, aber auch Bakterien wie etwa

Salmonella, auf harten Oberflächen in der Küche ansiedeln, die mit entsprechend kontaminierten Lebensmitteln in Kontakt kommen. Auch in Bad und WC können sowohl die Oberflächen der sanitären Anlagen als auch Zahnbürsten und andere Artikel zur Körperreinigung mit verschiedenen Mikroorganismen in Kontakt kommen. Auch in weiteren Wohnräumen können z.B. Schimmelpilzsporen auftreten, etwa an feuchten Wänden, in Luftbefeuchtern und Klimaanlage oder beispielsweise in Abfallbehältern. Sowohl durch direkten Hautkontakt mit entsprechend befallenen Oberflächen im Haushalt als auch durch Inhalation freigesetzter Keime kann wiederum der Mensch Krankheitserreger aufnehmen, und nicht zuletzt können sich diese Mikroorganismen auch durch die Verwendung von Putztüchern, Schwämmen und anderen Hilfsmitteln ausbreiten und bei der Wäsche auf andere Textilien übertragen werden. Auch zur Vermeidung einer solchen Kreuzkontamination ist es somit von Interesse, Krankheitskeime auf harten Oberflächen wirksam abzutöten.

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung zu finden, die in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden kann, die keimreduzierende Eigenschaften hat und dabei ein möglichst breites Wirkungsspektrum aufweist.

Diese Aufgabe wird durch ein Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei das Mittel eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung enthält, die aus einem wasserlöslichen Silbersalz und einem Komplexbildner gebildet worden ist, gelöst.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Wasch- oder Reinigungsmittel mit solchen Silberkomplexen eine hervorragende keimtötende bzw. keiminhibierende Wirkung gegenüber verschiedenen Mikroorganismen zeigen.

Es ist bevorzugt, dass die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung aus einem wasserlöslichen Silbersalz, einer Mischung aus Komplexbildnern, insbesondere einem ersten Komplexbildner und einem zweiten Komplexbildner, gebildet worden ist. Ein Wasch- oder Reinigungsmittel, das solch eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung enthält, zeigt eine noch stärkere keimtötende bzw. keiminhibierende Wirkung und ist an einem breiteren Spektrum an Keimen wirksam.

Es ist bevorzugt, dass der bzw. die Komplexbildner aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Tripolyphosphat (TPP), Citraten, Phosphonaten, Arsenaten, Selenaten, Kronenethern, Polyaminen, insbesondere Diaminen und Triaminen, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfit, Ammoniak und Mischungen daraus ausgewählt sind.

Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass der negative dekadische Logarithmus der Komplexbildungskonstanten K_B , der pK_B -Wert, des bzw. der Komplexbildner(s) mit Ag^+ -Ionen größer gleich 1 und bevorzugt größer gleich 5 ist.

Ohne auf diese Theorie beschränkt zu sein, liegt die Ursache für die verbesserte Wirkung bei Einsatz von mehreren Komplexbildnern vermutlich im Vorliegen von unterschiedlichen Silberkomplexe in der antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung und somit im Wasch- oder Reinigungsmittel, die untereinander und mit dem gelösten Silbersalz, dem Silber-Aqua-Komplex, im Gleichgewicht stehen.

Die eingesetzte Menge an Komplexbildner beträgt vorzugsweise von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel.

Ein besonders antimikrobiell wirksames Wasch- oder Reinigungsmittel wird erhalten, wenn die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung aus einem wasserlöslichen Silbersalz, einem ersten Komplexbildner, einem zweiten Komplexbildner und einem Biozid gebildet worden ist.

Dabei ist es bevorzugt, dass das Biozid ein natürliches Biozid, vorzugsweise ein Sesquiterpen, insbesondere Farnesol und Farnesolacetat, ein Terpenalkohol, insbesondere Geraniol, Eugenol, Patchouliöl oder eine Mischung daraus, ist. Das Biozid wird vorzugsweise in Mengen von vorzugsweise 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt.

Vermutlich bilden auch diese Biozide Komplexe mit den Silberionen und verbessern alleine dadurch die antimikrobielle Wirkung des Wasch- oder Reinigungsmittels. Zusätzlich weisen die Verbindungen an sich eine biozide Wirkung auf und vergrößern so auch das Wirksamkeitsspektrum des Wasch- oder Reinigungsmittels.

Der Gehalt an Ag^+ -Ionen im fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt vorteilhaft 1 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1.000 ppm und ganz besonders bevorzugt 50 bis 100 ppm. Diese Mengen reichen aus, um eine wirksame antimikrobielle Wirkung des Wasch- oder Reinigungsmittels zu erzielen.

Außerdem betrifft die Erfindung eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung, die durch Mischen eines wasserlöslichen Silbersalzes und eines Komplexbildners erhältlich ist.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittels oder einer erfindungsgemäßen, antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung zur Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen auf Textilien sowie auf harten Oberflächen im Haushalt.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung und Reinigung verkeimter Oberflächen im Haushalt, wobei diese Oberflächen mit einem erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel oder mit einer erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung behandelt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiell wirksamen Wasch- oder Reinigungsmittels, bei dem eine wässrige Silbersalz-Lösung mit einem Komplexbildner versetzt wird und die erhaltene antimikrobiell wirksame Zusammensetzung mit weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittels gemischt wird.

Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle, Ammonium- oder Aluminiumkationen als Gegenionen für (einwertige) Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass diese natürlich nur in der stöchiometrischen – zum Ladungsausgleich und damit zur Erzeugung des Neutralkomplexes ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend gegebenenfalls gemäß der *International Nomenclature Cosmetic Ingredient*- (INCI-) Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt. Sogenannte Trivialnamen wie "Wasser", "Honig" oder "Meersalz" werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, Seventh Edition (1997)" zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association (CTFA), 1101, 17th Street NW, Suite 300, Washington, DC 20036, U.S.A., herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise "Polymeric Ethers", und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise "Surfactants – Cleansing Agents", zu, die es wiederum näher erläutert. Auf diese wird nachfolgend gegebenenfalls ebenfalls Bezug genommen.

Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Soweit nicht explizit anders angegeben, beziehen sich angegebene Mengen in Gewichtsprozent (Gew.-%) auf das gesamte Mittel. Dabei beziehen sich diese prozentualen Mengenangaben auf Aktivgehalte.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung, die zunächst durch Mischen eines wasserlöslichen Silbersalzes und eines Komplexbildners gebildet und später mit den weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittel gemischt wird.

Silber bzw. Silberionen üben eine blockierende Wirkung auf Enzyme in Mikroorganismen aus und besitzen so eine hohe bakterizide und fungizide Wirkung. Darüber hinaus wirkt Silber keimtötend. Diese Eigenschaft wurde in der Vergangenheit beispielsweise in der Medizin genutzt. Aufgrund seiner Löslichkeit ist Silbernitrat eine geeignete Silberverbindung zum Einsatz in erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln sowie in den erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Zusammensetzungen. Viele andere Silbersalze bilden dagegen unlösliche Niederschläge, etwa Halogenide, Sulfide oder Hydroxid. Zudem können die Silberionen leicht zu metallischem Silber reduziert werden, das sich in Form feinverteilter schwarzer Partikel abscheidet. Daher ist bei der Einarbeitung in eine Zusammensetzung und insbesondere in ein Wasch- oder Reinigungsmittel der Zusatz eines Stabilisierungssystems sinnvoll, das die Reduktion stark unterdrückt und auch die Bildung unlöslicher Salze verhindert.

Durch Zugabe eines Komplexbildners oder mehrerer Komplexbildner bilden sich im Gleichgewicht mit dem Silber-Aqua-Komplex, der durch Lösen von Silbernitrat in Wasser entsteht, weitere stabile Silberionen-Komplexe.

Insbesondere geeignete Komplexbildner umfassen Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Tripolyphosphat (TPP), Citrate, Phosphonate, Arsenate, Selenate, Kronenether, Polyamine, insbesondere Diamine und Triamine, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfit oder Ammoniak. Besonders bevorzugte Komplexbildner sind MGDA, Natriumthiosulfat und Natriumsulfit.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Verwendung von zwei oder mehr Komplexbildnern zu antimikrobiell wirksameren Zusammensetzungen führt als bei Verwendung von nur einem Komplexbildner. Nach Einbringen in ein Wasch- oder Reinigungsmittel weist dieses auch eine verbesserte antimikrobielle Wirksamkeit auf.

Dabei haben sich die folgenden Kombinationen an Komplexbildnern als besonders vorteilhaft und wirksam herausgestellt: MGDA und Natriumthiosulfat; MGDA und Natriumsulfit; MGDA und Ammoniak; MGDA, Ammoniak und Natriumthiosulfat sowie MGDA, Ammoniak und Natriumsulfit.

Die Komplexbildungskonstante gibt Auskunft über die Stabilität eines Komplexes, daher wird sie auch als Komplex-Stabilitätskonstante bezeichnet. Statt der Konstanten werden oft die pK_B - Werte angegeben.

($pK_B = -\log K_B$)

Je größer K_B , desto größer ist auch die thermodynamische Beständigkeit des Komplexes in Wasser.

Der pK_B -Wert der Komplexbildner mit Ag^+ -Ionen beträgt daher vorzugsweise größer gleich 1 und mehr bevorzugt größer gleich 5.

Die Menge an Komplexbildner, die zur Herstellung der antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung eingesetzt wird, beträgt von 55 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 85 Gew.-%.

Neben dem wasserlöslichen Silbersalz und dem Komplexbildner können zur Bildung der antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung zusätzlich Biozide, vorzugsweise natürliche Biozide, eingesetzt werden. Geeignete Biozide umfassen bevorzugt natürliche Sesquiterpene, insbesondere Farnesol und Farnesolacetat, Terpenalkohole, insbesondere Geraniol, Eugenol, Patchouliöl oder Mischungen aus diesen Verbindungen.

Biozide im Sinne dieser Erfindung umfassen Wirkstoffe, die in einer Vielzahl von Produkten verwendet werden, um, je nach Einzelfall, ein breites Spektrum an Organismen von Viren, Bakterien, Pilzen und Insekten abzutöten. Zu den Bioziden zählt man Mikrobizide, Bakterizide, Fungizide, Insektizide, Viruzide und Algizide. Weiterhin umfassen Biozide im Sinne dieser Erfindung Antibiotika sowie Verbindungen, die die Morphogenese und/oder die Anlagerung von Viren und/oder Bakterien an Oberflächen verhindern. Farnesol, Farnesolacetat, Geraniol, Eugenol und Patchouliöl zählen beispielsweise zu der letztgenannten Klasse an Bioziden.

Das Sesquiterpen Farnesol kommt in Moschuskörnern, Lindenblüten, der Akazie sowie in ätherischen Ölen, beispielsweise Jasminöl oder Rosenöl, vor. Als Naturstoff ist Farnesol gut biologisch abbaubar. Farnesol wird in den erfindungsgemäßen antimikrobiell wirksamen Zusammensetzungen vorzugsweise in Mengen von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% eingesetzt.

Die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung kann in Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Diese enthalten weitere Inhaltsstoffe, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch- oder Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Verdickungsmittel, Mittel zur Hydrophilierung von Oberflächen, Enzyme, Elektrolyte, Lösungsmittel, Hydrotrope, Farbstoffe, Duftstoffe (Parfüme und Parfümträger), pH-Stellmittel, Entschäumer, Soil-Release-Polymere, optischen Aufheller, Fluoreszenzmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, Knitterschutzmittel, Einlaufverhinderer, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Anti-

oxidantien, Antistatika, Silikonderivate, Komplexbildner, neutralen Füllsalze, Pflanzenextrakte sowie UV-Absorber.

Die antimikrobielle Zusammensetzung wird in Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,05 bis 3 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel weist vorzugsweise einen Gehalt an Ag^+ -Ionen von 1 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1.000 ppm und ganz besonders bevorzugt 50 bis 100 ppm auf.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel enthält vorzugsweise ein oder mehrere Tenside, welche ausgewählt sein können aus anionischen, nichtionischen, zwitterionischen und kationischen Tensiden sowie Gemischen derselben.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -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_{12-18} -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 -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbestere der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen 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

die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in schaumgedämpften Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. In hochschäumenden Mitteln, beispielsweise für die Handwäsche, werden sie in Mengen von bis zu 25 Gew.-% eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Insbesondere 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 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. Zum Einsatz können sie aber auch in Form ihrer Silbersalze kommen.

Der Gehalt bevorzugter Wasch- oder Reinigungsmittel an anionischen Tensiden beträgt 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% und insbesondere 3 bis 22 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

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 C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO, 4 EO, 5,5 EO oder 7 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -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 nicht-ionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO, 40 EO oder 100 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Hierbei können Blockcopolymere mit EO-PO-Blockeinheiten bzw. PO-EO-Blockeinheiten eingesetzt werden, aber auch EO-PO-EO-Copolymere bzw. PO-EO-PO-Copolymere. Selbstverständlich sind auch gemischt alkoxylierte Niotenside einsetzbar, in denen EO- und PO-Einheiten nicht blockweise, sondern statistisch verteilt sind. Solche Produkte sind durch gleichzeitige Einwirkung von Ethylen- und Propylenoxid auf Fettalkohole erhältlich. Diese Niotenside sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Dehydol[®] erhältlich (ex Cognis), bevorzugt ist hierbei das Dehydol[®] 980.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside 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 das Symbol ist, das 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 zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Alkylglykoside sind bekannte, milde und hautfreundliche Tenside. Sie können gut als alleinige oder als Haupttenside eingesetzt werden.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, vorzugsweise aus Fettsäuren der Kettenlängen C_{12-18} , C_{12-14} oder C_{16-18} .

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können

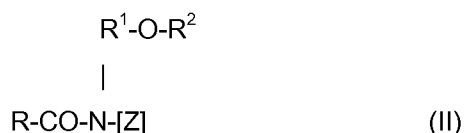
geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 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. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

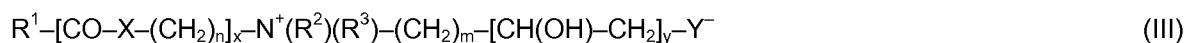
[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Der Gehalt an nichtionischen Tensiden beträgt in einem flüssigem Wasch- oder Reinigungsmittel bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Neben den bisher genannten Tensiden kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin auch Kation-tenside wie Esterquats und/oder amphotere Tenside enthalten.

Zu den Amphotensiden (amphoteren Tensiden, zwitterionischen Tensiden), die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, zählen Betaine, Alkylamidoalkylamine, alkylsubstituierte Aminosäuren, acylierte Aminosäuren bzw. Biotenside, von denen die Betaine im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre bevorzugt werden.

Geeignete Betaine sind die Alkylbetaine, die Alkylamidobetaine, die Imidazoliniumbetaine, die Sulfobetaine (*INCI* Sultaines) sowie die Phosphobetaine und genügen vorzugsweise Formel III,



in der R^1 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

X NH, NR^4 mit dem C_{1-4} -Alkylrest R^4 , O oder S,

n eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 3,

x 0 oder 1, vorzugsweise 1,

R^2, R^3 unabhängig voneinander ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxysubstituiert wie z.B. ein Hydroxyethylrest, insbesondere aber ein Methylrest,

m eine Zahl von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3,

y 0 oder 1 und

Y COO , SO_3 , $OPO(OR^5)O$ oder $P(O)(OR^5)O$, wobei R^5 ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest ist.

Die Alkyl- und Alkylamidobetaine, Betaine der Formel III mit einer Carboxylatgruppe ($Y^- = COO^-$), heißen auch Carbobetaine.

Bevorzugte Betaine sind die Alkylbetaine der Formel (IIIa), die Alkylamidobetaine der Formel (IIIb), die Sulfobetaine der Formel (IIIc) und die Amidosulfobetaine der Formel (IIId),



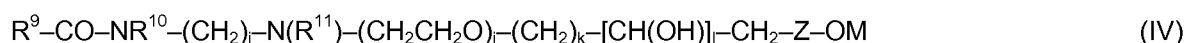
in denen R^1 die gleiche Bedeutung wie in Formel III hat.

Besonders bevorzugte Betaine sind die Carbobetaine, insbesondere die Carbobetaine der Formel (IIIa) und (IIIb), äußerst bevorzugt die Alkylamidobetaine der Formel (IIIb).

Beispiele geeigneter Betaine und Sulfobetaine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Almondamidopropyl Betaine, Apricotamidopropyl Betaine, Avocadamidopropyl Betaine, Babassuamidopropyl Betaine, Behenamidopropyl Betaine, Behenyl Betaine, Betaine, Canolamidopropyl Betaine, Capryl/Capramidopropyl Betaine, Carnitine, Cetyl Betaine, Cocamido-

ethyl Betaine, Cocamidopropyl Betaine, Cocamidopropyl Hydroxysultaine, Coco-Betaine, Coco-Hydroxysultaine, Coco/Oleamidopropyl Betaine, Coco-Sultaine, Decyl Betaine, Dihydroxyethyl Oleyl Glycinate, Dihydroxyethyl Soy Glycinate, Dihydroxyethyl Stearyl Glycinate, Dihydroxyethyl Tallow Glycinate, Dimethicone Propyl PG-Betaine, Erucamidopropyl Hydroxysultaine, Hydrogenated Tallow Betaine, Isostearamidopropyl Betaine, Lauramidopropyl Betaine, Lauryl Betaine, Lauryl Hydroxysultaine, Lauryl Sultaine, Milkamidopropyl Betaine, Minkamidopropyl Betaine, Myristamidopropyl Betaine, Myristyl Betaine, Oleamidopropyl Betaine, Oleamidopropyl Hydroxysultaine, Oleyl Betaine, Olivamidopropyl Betaine, Palmamidopropyl Betaine, Palmitamidopropyl Betaine, Palmitoyl Carnitine, Palm Kernelamidopropyl Betaine, Polytetrafluoroethylene Acetoxypromyl Betaine, Ricinoleamidopropyl Betaine, Sesamidopropyl Betaine, Soyamidopropyl Betaine, Stearamidopropyl Betaine, Stearyl Betaine, Tallowamidopropyl Betaine, Tallowamidopropyl Hydroxysultaine, Tallow Betaine, Tallow Dihydroxyethyl Betaine, Undecylenamidopropyl Betaine und Wheat Germamidopropyl Betaine. Ein bevorzugtes Betain ist beispielsweise Cocamidopropyl Betaine (Cocoamidopropylbetain).

Die Alkylamidoalkylamine (*INCI* Alkylamido Alkylamines) sind Amphotenside der Formel (IV),



in der R^9 ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{10} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

i eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 oder 3,

R^{11} ein Wasserstoffatom H oder CH_2COOM (zu M s.u.),

j eine Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1,

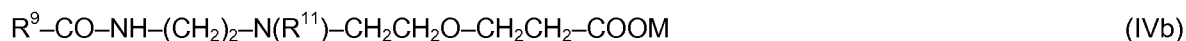
k eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1,

l 0 oder 1, wobei $k = 1$ ist, wenn $l = 1$ ist,

Z CO , SO_2 , $OPO(OR^{12})$ oder $P(O)(OR^{12})$, wobei R^{12} ein C_{1-4} -Alkylrest oder M (s.u.) ist, und

M ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Bevorzugte Vertreter genügen den Formeln IVa bis IVd,



in denen R^{11} und M die gleiche Bedeutung wie in Formel (IV) haben.

Beispielhafte Alkylamidoalkylamine sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Cocoamphodipropionic Acid, Cocobetainamido Amphopropionate, DEA-Cocoamphodipropionate,

Disodium Caproamphodiacetate, Disodium Caproamphodipropionate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Capryloamphodipropionate, Disodium Cocoamphocarboxyethylhydroxypropylsulfonate, Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Isostearoamphodiacetate, Disodium Isostearoamphodipropionate, Disodium Laureth-5 Carboxyamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Oleoamphodipropionate, Disodium PPG-2-Isodeceth-7 Carboxyamphodiacetate, Disodium Stearoamphodiacetate, Disodium Tallowamphodiacetate, Disodium Wheatgermamphodiacetate, Lauroamphodipropionic Acid, Quaternium-85, Sodium Caproamphoacetate, Sodium Caproamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Caproamphopropionate, Sodium Capryloamphoacetate, Sodium Capryloamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Capryloamphopropionate, Sodium Cocoamphoacetate, Sodium Cocoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Cocoamphopropionate, Sodium Cornamphopropionate, Sodium Isostearoamphoacetate, Sodium Isostearoamphopropionate, Sodium Lauroamphoacetate, Sodium Lauroamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Lauroampho PG-Acetate Phosphate, Sodium Lauroamphopropionate, Sodium Myristoamphoacetate, Sodium Oleoamphoacetate, Sodium Oleoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Oleoamphopropionate, Sodium Ricinoleoamphoacetate, Sodium Stearoamphoacetate, Sodium Stearoamphohydroxypropylsulfonate, Sodium Stearoamphopropionate, Sodium Tallamphopropionate, Sodium Tallowamphoacetate, Sodium Undecylenoamphoacetate, Sodium Undecylenoamphopropionate, Sodium Wheat Germamphoacetate und Trisodium Lauroampho PG-Acetate Chloride Phosphate.

Erfindungsgemäß bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren (*INCI* Alkyl-Substituted Amino Acids) sind monoalkylsubstituierte Aminosäuren gemäß Formel (V),



in der R^{13} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{14} ein Wasserstoffatom H oder ein C_{1-4} -Alkylrest, vorzugsweise H,

u eine Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 oder 1, insbesondere 1, und

M' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist,

alkylsubstituierte Iminosäuren gemäß Formel (VI),



in der R^{15} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

v eine Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3, insbesondere 2, und

M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, wobei M'' in den beiden

Carboxygruppen die gleiche oder zwei verschiedene Bedeutungen haben kann, z.B. Wasserstoff und Natrium oder zweimal Natrium sein kann, ist, und mono- oder dialkylsubstituierte natürliche Aminosäuren gemäß Formel (VII),



in der R^{16} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest,

R^{17} ein Wasserstoffatom oder ein C_{1-4} -Alkylrest, ggf. hydroxy- oder aminsubstituiert, z.B. ein Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl- oder Aminpropylrest,

R^{18} den Rest einer der 20 natürlichen α -Aminosäuren $H_2NCH(R^{18})COOH$, und

M'' ein Wasserstoff, ein Alkalimetall, ein Erdalkalimetall oder ein protoniertes Alkanolamin, z.B. protoniertes Mono-, Di- oder Triethanolamin, ist.

Besonders bevorzugte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die Aminopropionate gemäß Formel (Va),



in der R^{13} und M' die gleiche Bedeutung wie in Formel (V) haben.

Beispielhafte alkylsubstituierte Aminosäuren sind die folgenden gemäß *INCI* benannten Verbindungen: Aminopropyl Laurylglutamine, Cocaminobutyric Acid, Cocaminopropionic Acid, DEA-Lauraminopropionate, Disodium Cocaminopropyl Iminodiacetate, Disodium Dicarboxyethyl Cocopropylenediamine, Disodium Lauriminodipropionate, Disodium Steariminodipropionate, Disodium Tallowiminodipropionate, Lauraminopropionic Acid, Lauryl Aminopropylglycine, Lauryl Diethylenediaminoglycine, Myristaminopropionic Acid, Sodium C12-15 Alkoxypropyl Iminodipropionate, Sodium Cocaminopropionate, Sodium Lauraminopropionate, Sodium Lauriminodipropionate, Sodium Lauroyl Methylaminopropionate, TEA-Lauraminopropionate und TEA-Myristaminopropionate.

Acylierte Aminosäuren sind Aminosäuren, insbesondere die 20 natürlichen α -Aminosäuren, die am Aminostickstoffatom den Acylrest $R^{19}CO$ einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure $R^{19}COOH$ tragen, wobei R^{19} ein gesättigter oder ungesättigter C_{6-22} -Alkylrest, vorzugsweise C_{8-18} -Alkylrest, insbesondere ein gesättigter C_{10-16} -Alkylrest, beispielsweise ein gesättigter C_{12-14} -Alkylrest ist. Die acylierten Aminosäuren können auch als Alkalimetallsalz, Erdalkalimetallsalz oder Alkanolammoniumsalz, z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumsalz, eingesetzt werden. Beispielhafte acylierte Aminosäuren sind die gemäß *INCI* unter Amino Acids zusammengefaßten Acylderivate, z.B. Sodium Cocoyl Glutamate, Lauroyl Glutamic Acid, Capryloyl Glycine oder Myristoyl Methylalanine.

Ein weiteres, geeignetes amphoterer Tensid ist Lecithin.

Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, von 0 bis 10 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich ein oder mehrere kationische Tenside enthalten. Bevorzugte Kationtenside sind die quaternären oberflächenaktiven Verbindungen, insbesondere mit einer Ammonium-, Sulfonium-, Phosphonium-, Jodonium- oder Arsoniumgruppe, wie sie beispielsweise *K. H. Wallhäußer* in "Praxis der Sterilisation, Desinfektion – Konservierung : Keim-identifizierung – Betriebshygiene" (5. Aufl. – Stuttgart ; New York : Thieme, 1995) als antimikrobielle Wirkstoffe beschreibt. Durch den Einsatz von quaternären oberflächenaktiven Verbindungen mit antimikrobieller Wirkung kann die antimikrobielle Wirkung des Mittels weiter verbessert und/oder sein Anwendungsbereich erweitert werden.

Besonders bevorzugte kationische Tenside sind die quaternären Ammoniumverbindungen (QAV; *INCI* Quaternary Ammonium Compounds) gemäß der allgemeinen Formel $(R^I)(R^{II})(R^{III})(R^{IV})N^+ X^-$, in der R^I bis R^{IV} gleiche oder verschiedene C_{1-22} -Alkylreste, C_{7-28} -Aralkylreste oder heterozyklische Reste, wobei zwei oder im Falle einer aromatischen Einbindung wie im Pyridin sogar drei Reste gemeinsam mit dem Stickstoffatom den Heterozyklus, z.B. eine Pyridinium- oder Imidazoliniumverbindung, bilden, darstellen und X^- Halogenidionen, Sulfationen, Hydroxidionen oder ähnliche Anionen sind. Für eine optimale antimikrobielle Wirkung weist vorzugsweise wenigstens einer der Reste eine Kettenlänge von 8 bis 18, insbesondere 12 bis 16, C-Atomen auf.

QAV sind durch Umsetzung tertiärer Amine mit Alkylierungsmitteln, wie z.B. Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat, Dodecylbromid, aber auch Ethylenoxid herstellbar. Die Alkylierung von tertiären Aminen mit einem langen Alkyl-Rest und zwei Methyl-Gruppen gelingt besonders leicht, auch die Quaternierung von tertiären Aminen mit zwei langen Resten und einer Methyl-Gruppe kann mit Hilfe von Methylchlorid unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Amine, die über drei lange Alkyl-Reste oder Hydroxy-substituierte Alkyl-Reste verfügen, sind wenig reaktiv und werden bevorzugt mit Dimethylsulfat quaterniert.

Geeignete QAV sind beispielweise Benzalkoniumchlorid (N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzylammoniumchlorid, CAS No. 8001-54-5), Benzalkon B (*m,p*-Dichlorbenzyl-dimethyl- C_{12} -alkylammoniumchlorid, CAS No. 58390-78-6), Benzoxoniumchlorid (Benzyl-dodecyl-bis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumchlorid), Cetrimoniumbromid (N-Hexadecyl-N,N-trimethyl-ammoniumbromid, CAS No. 57-09-0), Benzetoniumchlorid (N,N-Dimethyl-N-[2-[2-[*p*-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenoxy]ethoxy]ethyl]-benzylammoniumchlorid, CAS No. 121-54-0), Dialkyldimethylammoniumchloride wie Di-*n*-decyl-dimethyl-ammoniumchlorid (CAS No. 7173-51-5-5), Didecyldimethylammoniumbromid (CAS No. 2390-68-3), Dioctyl-dimethyl-ammoniumchlorid, 1-Cetylpyridiniumchlorid (CAS No. 123-03-5) und Thiazolinjodid (CAS No. 15764-48-1) sowie deren Mischungen. Bevorzugte QAV sind die Benzalkoniumchloride mit C_8 - C_{18} -Alkylresten, insbesondere C_{12} - C_{14} -Alkyl-benzyl-dimethylammonium-

chlorid. Eine besonders bevorzugte QAV ist das Kokospentaethoxymethylammoniummethosulfat (INCI/ PEG-5 Cocomonium Methosulfate; Rewoquat® CPEM).

Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%. Zur Vermeidung möglicher Inkompatibilitäten der kationischen Tenside mit anionischen Tensiden werden möglichst anionensidverträgliches und/oder möglichst wenig kationisches Tensid eingesetzt oder in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung gänzlich auf kationische Tenside verzichtet.

Der Gesamtensidgehalt eines Waschmittels liegt vorzugsweise unterhalb von 65 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 40 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel. Bei Reinigungsmitteln für harte Oberflächen liegt der Gesamtensidgehalt vorzugsweise unterhalb von 30 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 15 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb von 12 Gew.-%.

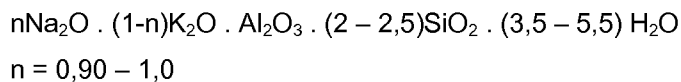
Als Gerüststoffe, die in den Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff „amorph“ auch „röntgenamorph“ verstanden. Dies heißt, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, dass die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis maximal 50 nm und insbesondere bis maximal 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind

verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma SASOL unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als übertrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nicht-ionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C₁₂-C₁₄-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch frei von Phosphaten.

Organische Builder, welche in dem Wasch- oder Reinigungsmittel vorhanden sein können, umfassen Polycarboxylatpolymere wie Polyacrylate und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Polyaspartate und monomere Polycarboxylate wie Citrate, Gluconate, Succinate oder Malonate, die bevorzugt als Natriumsalze eingesetzt werden. Unter diesen sind die Citrate besonders bevorzugt.

Der Gehalt an Builder beträgt in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln bis zu 40 Gew.-%.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder organische Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Diperdodecandisäure, 4-Phthalimidoperoxobutansäure, 5-Phthalimidoperoxopentansäure, 6-Phthalimidoperoxohexansäure, 7-Phthalimidoperoxoheptansäure, N,N'-terephthaloyl-di-6-aminoperoxohexansäure und Mischungen aus diesen. Zu den bevorzugten Persäuren gehören die Phthalimidoperoxoalkansäuren, insbesondere 6-Phthalimidoperoxohexansäure (PAP). Es kann bevorzugt sein, dass das Bleichmittel eine Umhüllung aufweist, die sich erst im eigentlichen Waschprozeß auflöst und dann das Bleichmittel freisetzt, insbesondere dann, wenn das Wasch- oder Reinigungsmittel als flüssiges oder gelförmiges Mittel formuliert ist oder die Bleichkomponente räumlich getrennt von der Basisrezeptur angesiedelt ist.

Die Menge an Bleichmittel beträgt vorzugsweise zwischen 0,5 und 25 Gew.-% bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Wasch- oder Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar. Geeignet sind auch sogenannte „Photo-Bleaches“ auf Basis von modifiziertem TiO_2 , die durch Lichteinwirkung aktiviert werden.

Ein flüssiges oder gelförmiges Wasch- oder Reinigungsmittel kann ein Verdickungsmittel enthalten. Das Verdickungsmittel kann beispielsweise einen Polyacrylat-Verdicker, Xanthan Gum, Gellan Gum, Guarkernmehl, Alginat, Carrageenan, Carboxymethylcellulose, Bentonite, Wellan Gum, Johannisbrotkernmehl, Agar-Agar, Tragant, Gummi arabicum, Pektine, Polyosen, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein umfassen. Aber auch abgewandelte Naturstoffe wie modifizierten Stärken und Cellulosen, beispielhaft seien hier Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose sowie Kernmehlether genannt, können als Verdickungsmittel eingesetzt werden.

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verdickern zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (INCI: Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. 3V Sigma unter dem Handelsnamen Polygel®, z.B. Polygel DA, und von der Fa. Noveon unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich, z.B. Carbopol 940 (Molekulargewicht ca. 4.000.000), Carbopol 941 (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder Carbopol 934 (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS- Bezeichnung gemäß Chemical Abstracts Service: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. Rohm & Haas unter den Handelsnamen Aculyn® und Acusol® sowie von der Firma Degussa (Goldschmidt) unter dem Handelsnamen Tego® Polymer erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere Aculyn 22, Aculyn 28, Aculyn 33 (vernetzt), Acusol 810, Acusol 820, Acusol 823 und Acusol 830 (CAS 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C₁₀₋₃₀-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C₁₋₄-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. Noveon unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte Carbopol ETD 2623 und Carbopol 1382 (INCI Acrylates/C₁₀₋₃₀ Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie Carbopol Aqua 30 (früher Carbopol EX 473).

Ein weiteres bevorzugt einzusetzendes polymeres Verdickungsmittel ist Xanthan Gum, ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuron-

säure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan Gums bestimmt.

Als Verdickungsmittel kommt insbesondere auch ein Fettalkohol in Frage. Fettalkohole können verzweigt oder nicht verzweigt sowie nativen Ursprungs oder petrochemischen Ursprungs sein. Bevorzugte Fettalkohole haben eine C-Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen, bevorzugt 12 bis 18. Bevorzugt werden Mischungen unterschiedlicher C-Kettenlängen, wie Talgfettalkohol oder Kokosfettalkohol, eingesetzt. Beispiele sind Lorol® Spezial (C12-14-ROH) oder Lorol® Technisch (C12-18-ROH) (beide ex Cognis). Geeignet sind auch Paraffine und verwandte Kohlenwasserstoffe.

Bevorzugte flüssige oder gelförmige Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel 0,01 bis 3 Gew.-% und vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% Verdickungsmittel. Die Menge an eingesetztem Verdickungsmittel ist dabei abhängig von der Art des Verdickungsmittels und dem gewünschten Grad der Verdickung.

Die Viskosität der flüssigen Waschmittel, Weichspüler oder Reinigungsmittel kann mit üblichen Standardmethoden (beispielsweise Brookfield-Viskosimeter LVT-II bei 20 U/min und 20°C, Spindel 3) gemessen werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 100000 mPas. Bevorzugte Wasch- oder Reinigungsmittel haben Viskositäten von 100 bis 5000 mPas, wobei Werte zwischen 100 und 2000 mPas besonders bevorzugt sind.

Das erfindungsgemäße Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, kann auch Mittel zur Hydrophilierung von Oberflächen enthalten. Zur Hydrophilierung eignen sich insbesondere kolloidale Silica-Sole, in denen das Siliciumdioxid vorzugsweise nanopartikulär vorliegt. Kolloidale nanopartikuläre Silica-Sole im Sinne dieser Erfindung sind stabile Dispersionen von amorphem partikulärem Siliciumdioxid SiO_2 mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 100 nm. Vorzugsweise liegen die Teilchengrößen dabei im Bereich 3 bis 50 nm, besonders bevorzugt 4 bis 40 nm. Ein Beispiel für ein Silica-Sol, welches geeignet ist, im Sinne dieser Erfindung eingesetzt zu werden, ist das unter dem Handelsnamen *Bindzil*® 30/360 von der Firma Akzo erhältliche Silica-Sol mit einer Partikelgröße von 9 nm. Weitere geeignete Silica-Sole sind *Bindzil*® 15/500, 30/220, 40/200 (Akzo), *Nyacol*® 215, 830, 1430, 2034DI sowie *Nyacol*® DP5820, DP5480, DP5540 etc. (Nyacol Products), *Levasil*® 100/30, 100F/30, 100S/30, 200/30, 200F/30, 300F/30, VP 4038, VP 4055 (H.C. Starck/ Bayer) oder auch *CAB-O-SPERSE*® PG 001, PG 002 (wässrige Dispersionen von *CAB-O-SIL*®, Cabot), *Quartron PL-1, PL-3* (FusoChemical Co.), *Köstrosol 0830, 1030, 1430* (Chemiewerk Bad Köstritz). Bei den eingesetzten Silica-Solen kann es sich auch um oberflächenmodifiziertes Silica handeln, das mit Natriumaluminat behandelt wurde (Alumina-modifiziertes Silica).

Daneben lassen sich auch bestimmte Polymere zur Hydrophilisierung von Oberflächen einsetzen. Als hydrophilisierende Polymere sind insbesondere amphotere Polymer geeignet, beispielsweise Copolymere aus Acryl- oder Methacrylsäure und MAPTAC, DADMAC oder einer anderen polymerisierbaren quaternären Ammoniumverbindung. Weiterhin können auch Copolymere mit AMPS (2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure) verwendet werden. Polyethersiloxane, also Copolymere von Polymethylsiloxanen mit Ethylenoxid- oder Propylenoxidsegmenten sind weitere geeignete Polymere. Ebenfalls einsetzbar sind Acrylpolymere, Maleinsäure-Copolymere und Polyurethane mit PEG (Polyethylenglykol) -Einheiten.

Geeignete Polymere sind beispielsweise unter den Handelsnamen *Mirapol Surf-S 100, 110, 200, 210, 400, 410, A 300, A 400* (Rhodia), *Tegopren 5843* (Goldschmidt), *Sokalan CP 9* (BASF) oder *Polyquart Ampho 149* (Cognis) kommerziell erhältlich.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann Enzyme in verkapselter Form und/oder direkt in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten. Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen, Hemicellulase, Mannanasen, Cutinasen, β -Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Tannasen, Perhydrolasen und/oder Laccasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxireduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, der Enzymflüssigformulierung(en) oder der Enzymgranulate direkt in dem Wasch- oder Reinigungsmittel kann beispielsweise etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 2,5 Gew.-% betragen.

Es kann, beispielsweise bei speziellen Wasch- oder Reinigungsmitteln für Konsumenten mit Allergien, aber auch bevorzugt sein, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel keine Enzyme enthält.

Als Elektrolyt aus der Gruppe der anorganischen Salze kann eine breite Anzahl der verschiedensten Salze eingesetzt werden. Bevorzugte Kationen sind die Alkali- und Erdalkalimetalle, bevorzugte Anionen sind die Halogenide und Sulfate. Aus herstellungstechnischer Sicht ist der Einsatz von NaCl oder $MgCl_2$ in den Wasch- oder Reinigungsmitteln bevorzugt. Der Einsatz organischer Salze ist jedoch ebenfalls möglich. Der Anteil an Elektrolyten in den Wasch- oder Reinigungsmitteln beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%.

Nichtwässrige Lösungsmittel, die in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, stammen beispielsweise aus der Gruppe der ein- oder mehrwertigen Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n- oder i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propan- oder Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyl- oder Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propylether, Dipropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Di-isopropylenglykolmonomethyl- oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Nichtwässrige Lösungsmittel können in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, bevorzugt aber unter 12 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 9 Gew.-% eingesetzt werden.

Insbesondere Reinigungsmittel für harte Oberflächen werden vorzugsweise als wässrige Mittel formuliert. Der Wassergehalt in diesen Mitteln beträgt üblicherweise mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 70 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 85 Gew.-%.

Um den pH-Wert eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel in den gewünschten Bereich zu bringen, kann der Einsatz von pH-Stellmitteln angezeigt sein. Einsetzbar sind hier sämtliche bekannten Säuren bzw. Laugen sowie Elektrolytsysteme, sofern sich ihr Einsatz nicht aus anwendungstechnischen oder ökologischen Gründen bzw. aus Gründen des Verbraucherschutzes

verbietet. Üblicherweise überschreitet die Menge dieser Stellmittel 7 Gew.-% der Gesamtformulierung nicht.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel, vor allem Reinigungsmittel für harte Oberflächen, flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%; besonders bevorzugt wird Ammoniak eingesetzt.

Daneben können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel, vor allem Formulierungen mit einem sauren pH-Wert, auch geringe Mengen an Basen enthalten. Bevorzugte Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid besonders bevorzugt ist. In den sauren Mitteln werden Basen in Mengen von nicht mehr als 1 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

Alkalische Mittel, vor allem Reinigungsmittel für harte Oberflächen, können neben dem flüchtigen Alkali zusätzlich Carbonsäuren enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1 : 0,9 und 1 : 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Optisch aktive Carbonsäuren können dabei in Form ihrer Racemate oder auch enantiomerenrein eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

Erfindungsgemäße saure Reinigungsmittel können anstelle von flüchtigem Alkali auch Säuren enthalten. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie die bereits genannten Carbonsäuren Essigsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Ameisensäure. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel gegebenenfalls ein oder mehrere Parfüms in einer Menge von üblicherweise bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% und

äußerst bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%. Dabei ist die Menge an eingesetztem Parfüm auch von der Art des Wasch- oder Reinigungsmittels abhängig.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. 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.

Bestandteile des Parfümöls können antimikrobielle Eigenschaften aufweisen bzw. das Keimwachstum hemmen oder reduzieren. Dies trifft beispielsweise auf die Aldehyde zu. Aber auch labile Alkylcyanide können Effekte gegenüber Bakterien, Pilzen oder Viren aufweisen.

Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- oder Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Wasch- oder Reinigungsmittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern bzw. harten Oberflächen, um diese nicht anzufärben.

Die Farbstoffe können so ausgewählt werden, dass sie Komplexe und/oder Additionsverbindungen mit Keimen bilden. Diese können als Indikatoren für die wirksame hygienische Reinigung dienen. Eine solche Indikatorfunktion können aber auch weitere Hilfsstoffe ausüben, etwa geeignete DNA-Bruchstücke.

Als Entschäumer (Schauminhibitoren), die in den Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können. Ebenfalls zum Einsatz kommen kann Natriumcarbonat (Na_2CO_3), allein oder in Verbindung mit Wasserstoffperoxid, in verkapselter Form.

Geeignete Soil-Release-Polymere, die auch als „Antiredepositionsmittel“ bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxygruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropylgruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylen- und/oder Polypropylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von

diesen. Geeignete Derivate umfassen die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und Terephthalsäure-Polymere.

Optische Aufheller (sogenannte „Weißtöner“) können den Wasch- oder Reinigungsmitteln zugesetzt werden, um Vergrauungen und Vergilbungen der behandelten textilen Flächegebilde zu beseitigen. Diese Stoffe ziehen auf die Faser auf und bewirken eine Aufhellung und vorgetäuschte Bleichwirkung, indem sie unsichtbare Ultraviolettstrahlung in sichtbares längerwelliges Licht umwandeln, wobei das aus dem Sonnenlicht absorbierte ultraviolette Licht als schwach bläuliche Fluoreszenz abgestrahlt wird und mit dem Gelbton der vergrauten bzw. vergilbten Wäsche reines Weiß ergibt. Geeignete Verbindungen stammen beispielsweise aus den Substanzklassen der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren (Flavonsäuren), 4,4'-Distyryl-biphenylen, Methylumbelliferone, Cumarine, Dihydrochinolinone, 1,3-Diarylpyrazoline, Naphthalsäureimide, Benzoxazol-, Benzisoxazol- und Benzimidazol-Systeme sowie der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate. Die optischen Aufheller werden üblicherweise in Mengen zwischen 0% und 0,3 Gew.-%, bezogen auf das fertige Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt.

Um während des Waschens und/oder des Reinigens von gefärbten Textilien die Farbstoffablösung und/oder die Farbstoffübertragung auf andere Textilien wirksam zu unterdrücken, kann das Wasch- oder Reinigungsmittel einen Farbübertragungsinhibitor enthalten. Es ist bevorzugt, dass der 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-vinylpyridiniumchlorid 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.

Die Menge an Farbübertragungsinhibitor bezogen auf die Gesamtmenge des Wasch- oder Reinigungsmittel liegt bevorzugt von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 1 Gew.-% und mehr bevorzugt von 0,1 bis 0,5 Gew.-%.

Alternativ können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz, als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt werden. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich die oben genannten polymeren Farbübertragungsinhibitoren eingesetzt werden können.

Da textile Flächegebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die Wasch- oder Reinigungsmittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkyloletern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können Konservierungsmittel enthalten, wobei vorzugsweise nur solche eingesetzt werden, die kein oder nur ein geringes hautsensibilisierendes Potential besitzen. Beispiele sind Sorbinsäure und seine Salze, Benzoesäure und seine Salze, Salicylsäure und seine Salze, Phenoxyethanol, 3-Iodo-2-propynylbutylcarbammat, Natrium-N-(hydroxymethyl)glycinat, Biphenyl-2-ol sowie Mischungen davon. Weiterhin können auch Isothiazolinonderivate, beispielsweise das unter dem Handelsnamen Kathon® CG erhältliche Gemisch aus Methylchlorisothiazolinon und Methylisothiazolinon, oder auch das unter dem Handelsnamen Bronopol® erhältliche 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol, als Konservierungsmittel eingesetzt werden.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Wasch- oder Reinigungsmitteln und/oder den behandelten textilen Flächegebilden zu verhindern, können die Wasch- oder Reinigungsmittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser

Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie Phosphite, Phosphonate, Ascorbinsäure und Vitamin E.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den Wasch- oder Reinigungsmitteln zusätzlich beigefügt werden. Antistatika vergrößern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Moleküligen und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroscopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Lauryl- (bzw. Stearyl)-dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für textile Flächengebilde bzw. als Zusatz zu Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des der Wiederbenetzbarkeit der behandelten textilen Flächengebilde und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten textilen Flächengebilde können in den Wasch- oder Reinigungsmitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Wasch- oder Reinigungsmittel durch ihre schauminhibierenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 mPas, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt werden können.

Um die durch Schwermetalle katalysierte Zersetzung bestimmter Waschmittel-Inhaltsstoffe zu vermeiden, können Stoffe eingesetzt werden, die Schwermetalle komplexieren. Geeignete Schwermetallkomplexbildner sind beispielsweise die Alkalisalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder der Nitrilotriessigsäure (NTA) sowie Alkalimetallsalze von anionischen Polyelektrolyten wie Polymaleaten und Polysulfonaten.

Eine bevorzugte Klasse von Komplexbildnern sind die Phosphonate, die in bevorzugten Wasch- oder Reinigungsmitteln in Mengen von 0,01 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,03 bis 1,5 Gew.-% enthalten sind. Zu diesen bevorzugten Verbindungen zählen insbesondere Organophosphonate wie beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP), Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure) (DTPMP bzw. DETPMP) sowie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS-AM), die zumeist in Form ihrer Ammonium- oder Alkalimetallsalze eingesetzt werden.

Das Wasch- oder Reinigungsmittel kann weiterhin einen oder mehrere Pflanzenextrakte enthalten. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Pflanzenöle, ätherische Öle, Extrakte aus Kamille, Aloe vera und/oder Echinacea oder eine Mischung daraus.

Geeignete Pflanzenöle, die eingesetzt werden können, umfassen beispielsweise Avokadoöl, Olivenöl, Palmöl, Palmenkernöl, Rapsöl, Leinöl, Sojaöl, Erdnussöl, Korianderöl, Ricinusöl, Mohnöl, Kakaoöl, Kokosnussöl, Kürbiskernöl, Weizenkeimöl, Sesamöl, Sonnenblumenöl, Mandelöl, Macadamianussöl, Aprikosenkernöl, Haselnussöl, Jojobaöl und/oder Canolaöl. Bevorzugte Pflanzenöle umfassen Mandelöl und/oder Jojobaöl und/oder Avokadoöl, aber insbesondere Mandelöl.

Ätherische Öle werden beispielsweise aus Blumen, Gewürzen, Kräutern, Hölzern oder Fasern extrahiert und sind komplexe Mischungen aus verschiedenen organischen Molekülen wie Terpenen, Ethern, Cumarinen, Estern, Aldehyden, Phenylestern, Monoterpenole, Phenolen, Monoterpenen, Oxiden, Sesquiterpenketonen, Sesquiterpenen und Sesquiterpenolen. Durch ihre kleine Molekularstruktur gelangen ätherische Öle über die Haut und/oder die Schleimhaut in den Blutkreislauf und das Gewebe. Auf diesem Weg können sie den gesamten Organismus beeinflussen. Geeignete ätherische Öle umfassen beispielsweise Öle von *Abies Sibirica*, *Amyris Balsamifera*, Anis (*Illicium Verum*), Zitronenmelisse (*Melissa Officinalis*), Basilikum (*Ocimum Basilicum*), Pimenta Acris, Bienenbalsam (*Monarda Didyma*), Bergamotte (*Citrus Aurantium Bergamia*), Birke (*Betula Alba*), Bitterorange (*Citrus Aurantium Amara*), Hibiskus, hundertblättrige Rose (*Rosa Centifolia*), *Calendula Officinalis*, Kalifornische Nusseibe (*Torreya Californica*), *Camellia Sinensis*, *Capsicum Frutescens* Oleoresin, Kümmel (*Carum Carvi*), Kardamon (*Elettaria Cardamomum*), Zedernholz (*Cedrus Atlantica*), *Chamaecyparis Obtusa*, Kamille (*Anthemis Nobilis*), Zimt (*Cinnamomum Cassia*), Zitronengras (*Cymbopogon Nardus*), Muskatellersalbei (*Salvia Sclarea*), Nelke (*Eugenia Caryophyllus*), Koriander (*Coriandrum Sativum*), Koriandersamen, *Cyperus Esculentus*, Zypresse (*Cupressus Sempervirens*), *Eucalyptus Citriodora*, *Eucalyptus Globulus*, Fenchel (*Foeniculum Vulgare*), *Gardenia Florida*, *Geranium Maculatum*, Ingwer (*Zingiber Officinale*), Leindotter (*Camelina Sativa*), Grapefrucht (*Citrus Grandis*), Hopfen (*Humulus Lupulus*), *Hypericum Perforatum*, *Hyptis Suaveolens*, Indigo-Strauch (*Dalea Spinosa*), Jasmin (*Jasminum Officinale*), *Juniperus Communis*, *Juniperus Virginiana*, Labdanum (*Cistus Labdaniferus*), Lorbeer (*Laurus Nobilis*), Lavandin (*Lavandula Hybrida*), Lavendel (*Lavandula Angustifolia*), Zitrone (*Citrus Medica Limonum*), Zitronengras (*Cymbopogon Schoenanthus*), *Leptospermum Scoparium*, Limette (*Citrus Aurantifolia*), Linde (*Tilia Cordata*), *Litsea Cubeba*, Liebstöckel (*Levisticum Officinale*), *Citrus Nobilis*, Massoyrinde, Echte Kamille (*Chamomilla Recutita*), Marrokanische Kamille, Moschusrose (*Rosa Moschata*), Myrrhe (*Commiphora Myrrha*), Myrthe (*Myrtus Communis*), *Picea Excelsa*, Muskat (*Myristica Fragrans*), *Olax Dissitiflora*, Olibanum, Opoponax, Orange (*Citrus Aurantium Dulcis*), Palmarosa (*Cymbopogon Martini*), Petersiliensamen (*Carum Petroselinum*), Passionsblume (*Passiflora*

Incarnata), Patchouli (*Pogostemon Cablin*), Pelargonium Graveolens, Poleiminze (*Mentha Pulegium*), Pfefferminz (*Mentha Piperita*), Kiefer (*Pinus Palustris*), Pinus Pinea, Pinus Pumilio, Pinus Sylvestris, Rosemarin (*Rosmarinus Officinalis*), Rose, Rosenholz (*Aniba Rosseodora*), Weinraute (*Ruta Graveolens*), Salbei (*Salvia Officinalis*), Sambucus Nigra, Sandelholz (*Santalum Album*), Sandarak (*Callitris Quadrivalvis*), Sassafras Officinale, Sisymbrium Ino, Spearmint (*Mentha Viridis*), Marjoram (*Origanum Majorana*), Märzveilchen (*Viola Odorata*), Holztee, Thuja Occidentalis, Thymian (*Thymus Vulgaris*), Vetiveria Zizanioides, Wild Minze (*Mentha Arvensis*), Ximenia Americana, Schafgarbe (*Achillea Millefolium*), Ylang Ylang (*Cananga Odorata*) sowie Mischungen daraus.

Schließlich können die Wasch- oder Reinigungsmittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten textilen Flächengebilde aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenyl-substituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, Titandioxid (gegebenenfalls modifiziert), organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocaninsäure geeignet.

Feste Wasch- oder Reinigungsmittel können zusätzlich noch Füllsalze wie Natriumsulfat oder Natriumbicarbonat enthalten. Im Fall von festen Wasch- oder Reinigungsmittel kann die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung am Ende des Herstellungsprozesses, auf das fertige Wasch- oder Reinigungsmittel („Post-Addition“; beispielsweise analog zum Einbringen von Parfüm), beispielsweise mittels Sprühen, aufgebracht werden. Bevorzugt ist das Wasch- oder Reinigungsmittel jedoch flüssig.

Die erfindungsgemäße antimikrobiell wirksame Zusammensetzung beziehungsweise die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können zur Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen auf Textilien sowie auf harten Oberflächen wie beispielsweise Fliesen, Küchenarbeitsflächen, Edelstahl oder Kunststoff im Haushalt verwendet werden, die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel darüber hinaus auch zum Reinigen und/oder Konditionieren der genannten Substrate.

Die erfindungsgemäße antimikrobiell wirksame Zusammensetzung beziehungsweise die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können weiterhin in einem Verfahren zur Behandlung und Reinigung verkeimter Oberflächen im Haushalt eingesetzt werden, in dem sie mit der entsprechend kontaminierten Oberfläche in Kontakt gebracht werden, ggf. einwirken und anschließend im Rahmen des üblichen Wasch- oder Reinigungsverfahrens wieder entfernt werden.

Die Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren in dem beispielsweise die Bestandteile einfach in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nichtwässrige Lösungsmittel und Tenside, zweckmäßigerweise vorgelegt werden. Anschließend erfolgt, falls vorhanden, die Verseifung des Fettsäureanteils bei 50 bis 60 °C. Dann werden die weiteren Bestandteile, einschließlich der antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung, portionsweise hinzugefügt.

Ausführungsbeispiele

Es wurden erfindungsgemäße antimikrobielle Zusammensetzungen **A1** bis **A5** sowie eine Vergleichsrezeptur **V1** formuliert und ihre Wirkung gegenüber verschiedenen Mikroorganismen nach Einarbeitung in ein handelsübliches flüssiges Waschmittel untersucht.

Die Inhaltsstoffe der Zusammensetzungen sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben

	A1	A2	A3	A4	A5	V1
Farnesol	X	X	--	--	X	X
Silbernitrat	X	X	X	X	X	--
MGDA	X	X	X	--	--	X
Natriumthiosulfat	X	X	X	X	X	--

*Der Gehalt an Ag^+ -Ionen in den jeweiligen Wasch- oder Reinigungsmitteln lag zwischen rund 80 ppm und rund 500 ppm

Anschließend wurden die Zusammensetzungen jeweils in ein handelsübliches, flüssiges Waschmittel eingearbeitet.

Dabei wurden letztendlich zur Herstellung von 1 kg des erfindungsgemäßen Waschmittels folgende Mengen an den jeweiligen Inhaltsstoffen eingesetzt:

WA1: 0,017 Gew.-% Farnesol, 0,017 Gew.-% Silbernitrat, 0,33 Gew.-% MGDA und 0,0496 Gew.-% Natriumthiosulfat.

WA2: 0,034 Gew.-% Farnesol, 0,008 Gew.-% Silbernitrat, 0,17 Gew.-% MGDA und 0,0233 Gew.-% Natriumthiosulfat.

WA3: 0,00 Gew.-% Farnesol, 0,025 Gew.-% Silbernitrat, 0,5 Gew.-% MGDA und 0,0729 Gew.-% Natriumthiosulfat.

WA4: 0,00 Gew.-% Farnesol, 0,05 Gew.-% Silbernitrat, 0,00 Gew.-% MGDA und 0,1459 Gew.-% Natriumthiosulfat.

WA5: 0,025 Gew.-% Farnesol, 0,025 Gew.-% Silbernitrat, 0,00 Gew.-% MGDA und 0,0729 Gew.-% Natriumthiosulfat.

WV1: 0,025 Gew.-% Farnesol, 0,00 Gew.-% Silbernitrat, 0,5 Gew.-% MGDA und 0,00 Gew.-% Natriumthiosulfat.

Die erfindungsgemäßen Waschmittel **WA1** bis **WA5** zeigten sowohl gegen gram-positive Testkeime (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*) als auch gegen Hefe (*Candida albicans*) eine gute Wirksamkeit. Die Hemmwirkung für *S. aureus* war bei allen Waschmitteln **WA1** bis **WA5** sehr gut (> 5 LOG). Eine sehr starke Verminderung (> 4 LOG) der Keimzahl von *Candida Albicans* war bei den Waschmitteln **WA1** und **WA3** zu beobachten, wobei die Waschmittel **WA2**, **WA4** und **WA5** die Keimzahl auch noch deutlich vermindern (> 2,4 LOG). Die Vergleichsrezeptur **WV1** zeigte dagegen keine oder nur eine äußerst geringe Hemmwirkung auf das Wachstum dieser Keime.

Insgesamt zeigten die beiden Waschmittel **WA1** und **WA2** an einem breiteren Keimspektrum eine keimtötende oder keiminhibierende Wirkung.

Patentansprüche

1. Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, wobei das Mittel eine antimikrobiell wirksame Zusammensetzung enthält, die aus einem wasserlöslichen Silbersalz und einem Komplexbildner gebildet worden ist.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung aus einem wasserlöslichen Silbersalz, einer Mischung von Komplexbildnern, insbesondere einem ersten Komplexbildner und einem zweiten Komplexbildner, gebildet worden ist.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die antimikrobiell wirksame Zusammensetzung aus einem wasserlöslichen Silbersalz, einem ersten Komplexbildner, einem zweiten Komplexbildner und einem Biozid gebildet worden ist.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner aus der Gruppe bestehend aus Methylglycindiessigsäure (MGDA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Tripolyphosphat (TPP), Citraten, Phosphonaten, Arsenaten, Selenaten, Kronenethern und Polyaminen, insbesondere Diaminen und Triaminen, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Natriumsulfit, Ammoniak und Mischungen daraus ausgewählt ist.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der negative dekadische Logarithmus der Komplexbildungskonstanten, der pK_B -Wert, des Komplexbildners mit Ag^+ -Ionen größer gleich 1 und bevorzugt größer gleich 5 ist.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Biozid ein natürliches Biozid ist.
7. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das natürliche Biozid aus der Gruppe bestehend aus Sesquiterpenen, insbesondere Farnesol und Farnesolacetat, Terpenalkoholen, insbesondere Geraniol, Eugenol, Patchouliöl und Mischungen daraus ausgewählt ist.
8. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserlösliche Silbersalz Silbernitrat ist.

9. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Ag^+ -Ionen im Wasch- oder Reinigungsmittel 1 bis 10.000 ppm, vorzugsweise 10 bis 1.000 ppm und ganz besonders bevorzugt 50 bis 100 ppm beträgt.
10. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Biozid in Mengen von vorzugsweise 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt worden ist.
11. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplexbildner in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Wasch- oder Reinigungsmittel, eingesetzt worden ist.
12. Antimikrobiell wirksame Zusammensetzung, erhältlich durch Mischen eines wasserlöslichen Silbersalzes und eines Komplexbildners.
13. Verwendung eines Wasch- oder Reinigungsmittels gemäß einem der vorstehenden Ansprüche oder einer antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 zur Hemmung des Wachstums von Mikroorganismen auf Textilien sowie auf harten Oberflächen im Haushalt.
14. Verfahren zur Behandlung und Reinigung verkeimter Oberflächen im Haushalt, bei dem diese Oberflächen mit einem Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer antimikrobiell wirksamen Zusammensetzung gemäß Anspruch 12 behandelt werden.
15. Verfahren zur Herstellung eines antimikrobiell wirksamen Wasch- oder Reinigungsmittels, enthaltend Tensid(e) sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln, bei dem eine wässrige Silbersalz-Lösung mit einem Komplexbildner versetzt wird und die erhaltene antimikrobiell wirksame Zusammensetzung mit den weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittels gemischt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/054210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A01N59/16 A61L2/238 C11D3/00 C11D3/02 C11D3/20
C11D3/33

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)

A01N A61L 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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 726 936 B1 (ASANO SATOSHI ET AL) 27 April 2004 (2004-04-27) column 1, line 7 - column 2, line 42; claims column 4, line 15 - line 27 column 38, line 9 - line 13	1-15
X	WO 2004/083352 A (HENKEL) 30 September 2004 (2004-09-30) page 2, line 14 - page 4, line 28; claims	1-15
X	US 4 267 168 A (VAN LEUVEN JAMES W) 12 May 1981 (1981-05-12) claims; example 1	1-5
X	EP 0 695 501 A (KAWASUMI LAB INC) 7 February 1996 (1996-02-07) examples 1-3	12,13,15
	-/--	



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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

07/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/054210

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 651 978 A (TOMIOKA TOSHIKAZU ET AL) 29 July 1997 (1997-07-29) claims; example 1	12,13,15
X	WO 2004/028461 A (MINER EDWIN ODELL ET AL) 8 April 2004 (2004-04-08) page 1, last line - page 2, line 17; claims 1,2,6,14 page 5, line 7 - line 20	1-15
X	WO 2005/081811 A (MILLIKEN & CO) 9 September 2005 (2005-09-09) page 6, line 4 - line 20; claims	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/054210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6726936	B1	27-04-2004	AU 4167699 A CA 2335635 A1 GB 2354168 A WO 9965317 A1	05-01-2000 23-12-1999 21-03-2001 23-12-1999
WO 2004083352	A	30-09-2004	DE 10312617 A1 EP 1670885 A1	07-10-2004 21-06-2006
US 4267168	A	12-05-1981	NONE	
EP 0695501	A	07-02-1996	DE 69521082 D1 DE 69521082 T2 US 5824267 A	05-07-2001 07-03-2002 20-10-1998
US 5651978	A	29-07-1997	NONE	
WO 2004028461	A	08-04-2004	AU 2003278961 A1 CA 2500461 A1 CN 1688322 A EP 1551429 A2	19-04-2004 08-04-2004 26-10-2005 13-07-2005
WO 2005081811	A	09-09-2005	US 2006123558 A1 US 2007054817 A1 US 2007054818 A1 US 2007054819 A1	15-06-2006 08-03-2007 08-03-2007 08-03-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054210

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. A01N59/16 A61L2/238 C11D3/00 C11D3/02 C11D3/20
C11D3/33

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A01N A61L 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, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 726 936 B1 (ASANO SATOSHI ET AL) 27. April 2004 (2004-04-27) Spalte 1, Zeile 7 - Spalte 2, Zeile 42; Ansprüche Spalte 4, Zeile 15 - Zeile 27 Spalte 38, Zeile 9 - Zeile 13	1-15
X	WO 2004/083352 A (HENKEL) 30. September 2004 (2004-09-30) Seite 2, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 28; Ansprüche	1-15
X	US 4 267 168 A (VAN LEUVEN JAMES W) 12. Mai 1981 (1981-05-12) Ansprüche; Beispiel 1	1-5

☒ 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
 - *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. Juni 2008

07/07/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
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

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054210

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 695 501 A (KAWASUMI LAB INC) 7. Februar 1996 (1996-02-07) Beispiele 1-3	12,13,15
X	US 5 651 978 A (TOMIOKA TOSHIKAZU ET AL) 29. Juli 1997 (1997-07-29) Ansprüche; Beispiel 1	12,13,15
X	WO 2004/028461 A (MINER EDWIN ODELL ET AL) 8. April 2004 (2004-04-08) Seite 1, letzte Zeile - Seite 2, Zeile 17; Ansprüche 1,2,6,14 Seite 5, Zeile 7 - Zeile 20	1-15
X	WO 2005/081811 A (MILLIKEN & CO) 9. September 2005 (2005-09-09) Seite 6, Zeile 4 - Zeile 20; Ansprüche	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/054210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6726936 B1	27-04-2004	AU 4167699 A CA 2335635 A1 GB 2354168 A WO 9965317 A1	05-01-2000 23-12-1999 21-03-2001 23-12-1999
WO 2004083352 A	30-09-2004	DE 10312617 A1 EP 1670885 A1	07-10-2004 21-06-2006
US 4267168 A	12-05-1981	KEINE	
EP 0695501 A	07-02-1996	DE 69521082 D1 DE 69521082 T2 US 5824267 A	05-07-2001 07-03-2002 20-10-1998
US 5651978 A	29-07-1997	KEINE	
WO 2004028461 A	08-04-2004	AU 2003278961 A1 CA 2500461 A1 CN 1688322 A EP 1551429 A2	19-04-2004 08-04-2004 26-10-2005 13-07-2005
WO 2005081811 A	09-09-2005	US 2006123558 A1 US 2007054817 A1 US 2007054818 A1 US 2007054819 A1	15-06-2006 08-03-2007 08-03-2007 08-03-2007