PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : D06M 13/46, C11D 1/62, 17/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/02676

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 1994 (03.02.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01824

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1993 (12.07.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 24 067.0 21. Juli 1992 (21.07.92) DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: PUCHTA, Rolf ; Schubertweg 1, D-42781 Haan (DE). SANDKÜHLER, Peter ; Am Jägersteig 8, D-40724 Hilden (DE). SCHREIBER, Jutta ; Odenwaldstraße 6, D-40822 Mettmann (DE). VÖLKEL, Theodor ; Am Düsselufer 2, D-40699 Erkrath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: TUMBLER ACCESSORY PRODUCT

(54) Bezeichnung: TUMBLERHILFSMITTEL

(57) Abstract

A tumbler accessory product comprising a substrate impregnated with a textile softening substance which is a mixture of quaternary ammonium compounds and long-chained acyl oxyalkyl groups and certain auxiliaries, in which the mixture starts to crystallise on cooling at over 45 °C, is advantageous in production and use.

(57) Zusammenfassung

Ein Tumblerhilfsmittel, umfassend ein Substrat, das mit einem textilweichmachenden Wirkstoff, der ein Gemisch aus quartären Ammoniumverbindungen mit langkettigen Acyloxyalkylgruppen ist, und mit bestimmten Hilfsstoffen imprägniert ist, wobei das Gemisch beim Abkühlen einen Kristallisationsbeginn von mehr als 45 °C aufweist, hat Vorteile bei seiner Herstellung und Anwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	**FI**	Finnland	**MR**	Mauritanien
AU	Australien	**FR**	Frankreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GA**	Gabon	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GN**	Guinea	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**GR**	Griechenland	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**HU**	Ungarn	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IE**	Irland	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**IT**	Italien	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**JP**	Japan	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KR**	Republik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CN	China	**LU**	Luxemburg	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LV**	Lettland	**TG**	Togo
CZ	Tschechischen Republik	**MC**	Monaco	**UA**	Ukraine
DE	Deutschland	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
ES	Spanien	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

"Tumblerhilfsmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gewebeweichmachungsmittel zur Behandlung von Textilien in einem Wäschetrockner mit rotierender Trommel.

Etwa seit dem Ende der 60er Jahre sind Gewebeweichmachungsmittel für die Anwendung in automatischen Haushaltswäschetrocknern mit rotierender Trommel bekannt geworden. Derartige Gewebeweichmachungsmittel bestehen häufig aus einem mit Textilweichmachern sowie gegebenenfalls mit Hilfs- und Zusatzstoffen imprägnierten, mehr oder weniger saugfähigen Substrat, das in der Regel als Flächengebilde vorliegt. Derartige Gewebeweichmachungsmittel sind beispielsweise in der DE-A-19 65 470 und DE-A-30 03 249 beschrieben. Auch die DE-A-38 18 013 beschreibt Gewebeweichmachungsmittel für die Anwendung im Wäschetrockner. Bei der Benutzung dieser Mittel werden die imprägnierten Flächengebilde zusammen mit der noch feuchten, frisch gewaschenen Wäsche in die Trommel des Wäschetrockners gegeben, wo sie unter den Bedingungen der Wäschetrocknung, d. h. unter ständig sich erneuerndem Kontakt mit den Textilien und im Kontakt mit erwärmter Luft einen mehr oder weniger großen Anteil ihrer weichmachenden Wirkstoffe sowie der Hilfsstoffe abgeben und dabei auf die gewaschenen Textilien übertragen. Die aus Textilweichmachern und Hilfsstoffen bestehende Imprägnierung der Substrate muß verschiedene Anforderungen erfüllen. So ist es z. B. wichtig, daß die Wirk- und Hilfsstoffe gleichmäßig ohne Ausbildung von Flecken auf die Textilien übertragen werden; ebenfalls wichtig ist, daß die Übertragung der Wirk- und Hilfsstoffe möglichst vollständig erfolgt und daß dies für Textilien aus natürlichen und aus synthetischen Fasern sowie für Mischgewebe zutrifft. Durch unterschiedliche Zusammensetzung der Imprägnierungsmasse kann man die anwendungstechnische Qualität derartiger Tumblerhilfsmittel innerhalb gewisser Grenzen beeinflussen und auf die Bedürfnisse des Verbrauchers abstimmen.

...

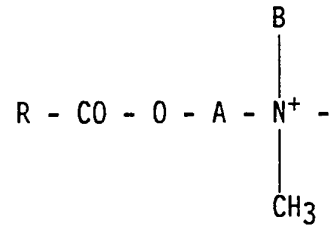
In der letzten Zeit hat man aus ökologischen Gründen textilweichmachende Wirkstoffe gesucht, die nach dem Entfernen durch die darauffolgende Wäsche das Waschwasser möglichst wenig belasten. Eine in dieser Hinsicht vorteilhafte Klasse von Textilweichmachern sind quartäre Ammoniumverbindungen, die in ihren langen Resten leicht spaltbare Gruppen, insbesondere Estergruppen, enthalten. Trägt man diese Verbindungen in bekannter Weise aus der Schmelze auf das Substrat auf, beobachtet man ein gegenüber den früher in großem Umfang verwendeten quartären Ammoniumverbindungen ohne Estergruppen im langen Rest verzögerte Kristallisation nach dem Auftragen. Dies führt zu einer Einschränkung der Produktionskapazität, wodurch die Produktivität der Produktionsanlagen verringert wird. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Tumblerhilfsmittel, umfassend ein mit kationischen Textilweichmachern, die sich von Alkanolaminen, die durch kurzkettige Alkylketten substituiert sein können, ableiten und eine, zwei oder drei Acyloxyalkylgruppen enthalten und die zusammen mit Hilfsstoffen auf ein flexibles flächenförmiges Substrat aufgetragen werden, so zu modifizieren, daß durch einen frühzeitigen Kristallisationsbeginn bei der Herstellung eine wünschenswert hohe Produktionsleistung gewährleistet ist.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Tumblerhilfsmittel, umfassend ein mit kationischen Textilweichmachern und Hilfsstoffen beschichtetes flexibles flächenförmiges Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilweichmacher quartäre Ammoniumverbindungen, die sich von Alkanolaminen ableiten und eine, zwei oder drei Acyloxyalkylgruppen enthalten und als Hilfsstoff (1) Fett-Derivate, ausgewählt aus der Fettsäure, Fettalkohol und Fettsäureester mit Glycerin oder Fettalkohol umfassenden Gruppe, verwendet werden, mit der Maßgabe, daß das Textilweichmacher und Hilfsstoffe enthaltende Gemisch einen Kristallisationsbeginn, gemessen mit einem Differential-Scanning-Calorimeter (DSC) bei einer Abkühlrate von 10 °C pro Minute, von mehr als 45 °C, vorzugsweise mehr als 55 °C aufweist.

Die Acylgruppen der quartären Ammoniumverbindungen leiten sich von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere von Talgfettsäure, von Olein, von Kokosölfettsäure oder von Rübölfettsäure ab. Typische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die beispielsweise aus der DE-A-16 99 058, der DE-A-17 94 068, der

...

DE-A-19 35 499 und der DE-B-24 30 140 bekannten Verbindungen vom Typ Dimethyl-di-(2-acyloxyalkyl-)ammoniummethosulfat. Statt der Methylgruppen können in dem Molekül C_2-bis C_4-Alkyl-oder Hydroxyalkylgruppen, die gegebenenfalls auch alkoxyliert sein können, enthalten sein. Das Anion kann beispielsweise auch das Chlorid-, Bromid- oder Ethylsulfat-Anion sein oder sich von Phosphorsäure ableiten. Die Acylgruppen sind über Oxyalkylgruppen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatome an das Stickstoffatom gebunden. Im Fall von Oxyalkylgruppen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen kann die Kohlenstoffkette linear oder verzweigt sein. Von besonderer Bedeutung sind als Textilweichmacher quartäre Ammoniumverbindungen, die ein Gemisch aus quartären Ammoniumverbindungen mit einer, zwei und drei Acyloxyalkylgruppen sind, bei dem Verbindungen mit zwei Acyloxyalkylgruppen überwiegen. Als Acyloxyalkylgruppen kommen vor allen Dingen Acyloxymethyl-, Acyloxyethyl-, Acyloxy-n-propyl- und Acyloxy-i-propylgruppen in Frage. Besonders wertvolle Textilweichmacher weisen die idealisierte Struktur der Formel I auf



$$R - CO - O - A - \overset{\overset{B}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{N^+}} - C \qquad X^- \qquad (I)$$

hat, wobei

R - CO = C_{10}/C_{22}Fettacyl -

A = C_2H_4 - oder

CH_2 - CHOH - CH_2 -

B = R - CO - A - oder

C_{10}/C_{22}alkyl- oder

- CH_3

C = - C_2H_4OH oder

- CH_3 oder R - CO - A -

R = C_9/C_{21}Alkyl -

X^- = Anion

bedeuten. In den meisten Fällen bestehen die Textilweichmacher aus Gemischen von Verbindungen der oben genannten Formel I.

...

Als ggf. substituierte Alkanolamine, von denen sich die quartären Ammoniumverbindungen ableiten, kommen vorzugsweise N-Mono- oder N-N-di-methyl- oder -ethyl- oder -n-propyl- oder -i-propyl-alkanolamine und insbesondere das Triethanolamin infrage.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, daß das aus Textilweichmacher und Hilfsstoffe (1) bestehende Gemisch zusätzlich wenigstens eine bei Raumtemperatur feste organische Säure, vorzugsweise in Mengen 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das aus Textilweichmacher und Hilfsstoff bestehende Gemisch, enthält. Als feste organische Säure kommt eine kurzkettige organische Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäure, vorzugsweise Glykolsäure oder Citronensäure in Frage. Derartige säurehaltige Gemische sind daher bevorzugt.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, daß das Gewichtsverhältnis von Textilweichmacher und Hilfsstoffen größer als 1 ist. Bevorzugt ist, wenn das Gewichtsverhältnis im Bereich von 2 : 1 bis 15 : 1 liegt. Wenngleich man in vielen Fällen mit einem aus Textilweichmacher und einem Hilfsstoff (1) der genannten Art Imprägniermassen mit einem ausreichend hohen Kristallisationsbeginn herstellen kann, ist es oft von weiterem Vorteil, wenn die Imprägniermasse des erfindungsgemäßen Tumblerhilfsmittels als einen weiteren Hilfsstoff (2) zusätzlich Verbindungen aus der Polyethylenglykol, Kondensationsprodukte von natürlichen Fetten oder Fettsäuren mit Polyaminen oder Hydroxyalkylpolyaminen sowie Fettsäure/Pentaerythrit-Ester umfassenden Gruppe, vorzugsweise im Gewichtsverhältnis Hilfsstoff (1) zu Hilfsstoff (2) von 5 : 1 bis 1 : 5 enthält. Aus ökonomischen Gründen ist es angebracht, daß das Substrat mit möglichst viel Wirkstoff und Hilfsstoff beladen ist; bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von Substrat zum Gemisch aus Wirk- und Hilfsstoffen von 1 : 1 bis 1 : 4.

Als einen weiteren, ebenfalls textilweichmachenden Wirkstoff kann das erfindungsgemäße Tumblerhilfsmittel gewünschtenfalls zusätzlich textilweichmachende Tone vom Smectit-Typ enthalten. Smectit-Tone sind bekannte Textilweichmacher von Typ der Schichtsilikate. Der Anteil von Schichtsilikaten der genannten Art, bezogen auf das aus Textilweichmacher vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen und Hilfsstoffen bestehende Gemisch liegt im Bereich von 0,5 bis 15 Gew.-%.

...

Außer den bereits genannten Bestandteilen kann die Imprägniermasse noch weitere Hilfs- oder Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Dispergatoren oder Emulgatoren. Hierzu eignen sich in erster Linie Anlagerungsprodukte von 4 bis 40, vorzugsweise von 4 bis 20 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an ein Mol eines aliphatischen C_{10}-C_{20}-Alkohols bzw. eines Alkylphenols, in welchem der Alkylrest 8 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist sowie an Fettsäuren oder Alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt sind die Ethoxylierungsprodukte der Fettalkohole, insbesondere der Kokos- und Talgfettalkohole sowie des Cetyl- und des Oleylalkohols sowie die Ethoxylierungsprodukte der Oxoalkohole und der sekundären Alkohole entsprechender Kettenlänge. Weiter geeignete Dispergatoren oder Emulgatoren sind nichtionische, wasserlösliche, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltende Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Propylenglykol bzw. an Alkylendiaminpolypropylenglykol bzw. an Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Insbesondere können die Produkte zusätzlich 0,5 bis 5 Gew.-% dispergierend und weichmachend wirkende Polyglykolether enthalten. Geeignete Polyglykolether leiten sich von Ethylenoxid ab und haben ein Molgewicht im Bereich von 200 bis 8 000 vorzugsweise im Bereich von 200 bis 1 000 und insbesondere im Bereich von 400 bis 600. Andere dispergierend wirkende Zusätze sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid an Fettalkohole, Fettamine, Fettsäure- oder Sulfonsäureamide.

Weiterhin können antimikrobielle Wirkstoffe, d. h. bakterizid und bakteriostatisch bzw. fungizid oder fungistatisch wirkende Verbindungen enthalten sein. Ebenfalls können Wirkstoffe zur soil-release-Ausrüstung für Textilien vorhanden sein, die das Schmutzablösevermögen während der Wäsche verbessern. Dazu gehören Verbindungen vom Typ der Polyacrylpolyphenylalkohole, der modifizierten Fluorkohlenwasserstoffe und hydrophile Polymere. Paraffine oder auch Borax eignen sich als Zusätze, die das Bügeln der Wäsche erleichtern, Zusätze wie Talkum, feinteilige Zeolithe, Aerosil oder Aluminiumoxid verbessern gelegentlich die Lagerfähigkeit oder machen die Handhabung der erfindungsgemäßen Tumblerhilfsmittel angenehmer.

Das Substrat stellt ein Papier oder ein verwobenes oder nichtverwobenes

...

Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder ein schaumstoffartiges Flächengebilde dar. Geeignete Fasern für die Herstellung der genannten Substrate sind vor allem Fasern aus Zellulose, Polyester, Polyolefin, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyurethan oder Viskose oder deren Mischungen untereinander. Ferner kommen in Frage natürliche Schwämme oder synthetische Schaumstoffe, insbesondere aus Polyurethan. Die aus Textilweichmacher und Hilfsstoffen sowie gegebenenfalls Zusatzstoffen bestehende Imprägniermasse kann auf das Substrat auf jede beliebige Art und Weise aufgetragen werden, beispielsweise durch Aufsprühen oder durch Tränken des Vliesstoffes, wobei zum Auftrag einer bestimmten Menge oder zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit des Auftrags die imprägnierten Substrate anschließend beispielsweise durch Abquetschen in einem Walzenspalt behandelt werden. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Tumblerhilfsmittel schmilzt man die nicht flüchtigen Bestandteile auf, trägt diese auf das Substrat auf und fügt anschließend gegebenenfalls flüchtige Bestandteile, beispielsweise Duftstoffe, zu. Pro m^2 Substrat trägt man etwa 30 bis etwa 200 g Imprägniermasse auf. Beim Abkühlen der aufgetragenen Schmelze erstarrt die Imprägniermasse, wobei es erfindungsgemäß wichtig ist, daß das den Textilweichmacher und die Hilfsstoffe enthaltende Gemisch einen Kristallisationsbeginn, gemessen mit einem Differenzial-Scanning-Calorimeter (DSC) bei einer Abkühlrate von 10 °C pro Minute, von mehr als 45 °C, vorzugsweise von mehr als 55 °C aufweist. Durch diese Maßgabe wird eine ausreichend hohe Produktionsleistung gewährleistet.

B e i s p i e l e

Beispiel 1

Zwei Gemische aus Textilweichmacher und Hilfsstoffen sowie Zusatzstoffen der aus Tab. 1 ersichtlichen Zusammensetzung wurden bei 60 bis 65 °C aufgeschmolzen und auf ein Polyesterfaser-Vlies mit einer Menge von 70 bis 75 g pro m^2 aufgetragen. Mittels eines Differential-Scanning-Calorimeters (DSC) wurde bei einer Abkühlrate von 10 °C pro Minute der Kristallisationsbeginn mit 55 bis 58 °C ermittelt.

...

Zum Vergleich wurde eine Schmelze ohne Hilfsstoff hergestellt (unter entsprechender Erhöhung des Textilweichmacher-Anteils). Dessen Kristallisationsbeginn wurde mit 35 °C ermittelt. Die Trocknungszeit des aufgetragenen Gemischs bei der Herstellung und die Wirksubstanz-Abgaberate bei der Anwendung im Tumbler sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Weichheit der behandelten Textilien ist in allen 3 Fällen vergleichbar gut.

Tabelle 1

Zusammensetzung (%)	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Vergleich
Textilweichmacher*)	69	69	89
gehärteter Talg	20	--	--
Stearylstearat	--	20	--
Citronensäure	1	1	1
Parfüm	7	7	7
Wasser	3	3	3
Trocknungszeit (min)	sofort	sofort	90
Abgaberate (%)	92	96	78

*) Ein mit Talgfettsäure verestertes Triethanolamin (Mol-Verhältnis 2 : 1), quaterniert mit Dimethylsulfat

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die Gemische der Rezepturen 1 und 2 entsprechend ihrem Kristallisationsbeginn oberhalb 45 °C bei der Herstellung sofort nach dem Auftrag erstarren und somit keine Verringerung der Her-

...

stellungsgeschwindigkeit erforderlich machen, wohingegen ein Gemisch ohne Hilfsstoff eine unzumutbar lange Trocknungszeit entsprechend dem Kristallisationsbeginn unter 45 °C erfordert.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Rezepturen 1 und 2 ist, daß die Wirksubstanz-Abgaberate mit 92 bzw. 96 % deutlich besser als bei der Vergleichsrezeptur ohne Hilfsstoff ist.

...

Patentansprüche

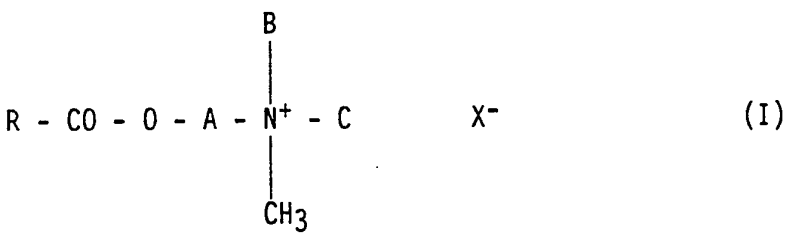
1. Tumblerhilfsmittel, umfassend ein mit kationischen Textilweichmachern und Hilfsstoffen beschichtetes flexibles flächenförmiges Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilweichmacher quartäre Ammoniumverbindungen, die sich von Alkanolaminen ableiten und eine, zwei oder drei Acyloxyalkylgruppen enthalten und als Hilfsstoff (1) Fett-Derivate, ausgewählt aus der Fettsäure, Fettalkohol und Fettsäureester mit Glycerin oder Fettalkohol umfassenden Gruppe verwendet werden, mit der Maßgabe, daß das Textilweichmacher und Hilfsstoffe enthaltende Gemisch einen Kristallisationsbeginn, gemessen mit einem Differential-Scanning-Calorimeter (DSC) bei einer Abkühlrate von 10 °C pro Minute, von mehr als 45 °C, vorzugsweise mehr als 55 °C aufweist.

2. Tumblerhilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Textilweichmacher sich von Alkanolaminen ableitet und die Acylgruppen sich von Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ableiten.

3. Tumblerhilfsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Textilweichmacher ein Gemisch aus quartären Ammoniumverbindungen mit einer, zwei und drei Acyloxyalkylgruppen ist, bei dem Verbindungen mit zwei Acyloxyalkylgruppen überwiegen.

4. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Textilweichmacher Acyloxymethyl-, -ethyl-, -n-propyl- und -i-propyl-Gruppen enthält.

5. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Textilweichmacher die idealisierte Struktur der Formel I



(I)

...

hat, wobei
R - CO = C_{10}/C_{22}Fettacyl -

A = C_2H_4 - oder
CH_2 - CHOH - CH_2 -
B = R - CO - A - oder
C_{10}/C_{22}alkyl- oder
- CH_3
C = - C_2H_4OH oder
- CH_3 oder R - CO - A -
R = C_9/C_{21}Alkyl -
X^- = Anion

bedeuten.

6. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich wenigstens eine bei Raumtemperatur feste organische Säure, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das aus Textilweichmacher und Hilfsstoff bestehende Gemisch, enthält.

7. Tumblerhilfsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Säure eine kurzkettige organische Carbonsäure oder Hydroxycarbonsäure ist, vorzugsweise Glykolsäure oder Citronensäure oder deren Mischungen ist.

8. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Textilweichmacher und Hilfsstoffe im Gewichtsverhältnis 2 : 1 bis 15 : 1 enthält.

9. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es als einen weiteren Hilfsstoff (2) zusätzlich Verbindungen aus der Polyethylenglykol, Kondensationsprodukte von natürlichen Fetten oder Fettsäuren mit Polyaminen oder Hydroxyalkylpolyaminen sowie Fettsäure/Pentaerythrit-Ester umfassenden Gruppe, bzw. im Gewichtsverhältnis Hilfsstoff (1) zu Hilfsstoff (2) von 5 : 1 bis 1 : 5 enthält.

...

10. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Substrat zum Gemisch aus Wirk- und Hilfsstoffen 1 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

11. Tumblerhilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 15 Gew.-% Parfüm, bezogen auf das aus Textilweichmacher und Hilfsstoffen bestehende Gemisch, enthält.

...

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/01824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.[5]: D 06 M 13/46, C 11 D 1/62, C 11 D 17/04

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)

Int.Cl.[5]: D 06 M, C 11 D

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 practicable, search terms used)

WPI, CA

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A2, 0345495 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 13 December 1989 (13.12.89), examples, pages 4-5, claims 1-10	1-11
A	GB, A, 1571527 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 16 July 1980 (16.07.80)	1-11
A	DE, A1, 3608093 (HENKEL KGAA), 17 September 1987 (17.09.87)	1-11
P,A	WO, A1, 9303132 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 18 February 1993 (18.02.93)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 October 1993 (22.10.93)	9 November 1993 (09.11.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/10/93

International application No.
PCT/EP 93/01824

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0345495	13/12/89	DE-A- 3818013	30/11/89
		DE-A- 5890215	01/10/92
		EP-A,B- 0418273	27/03/91
		WO-A- 8911527	30/11/89
GB-A- 1571527	16/07/80	AU-B- 510901	17/07/80
		AU-A- 2101677	13/07/78
		BE-A- 850183	07/07/77
		CA-A- 1102054	02/06/81
		DE-A,C- 2700512	21/07/77
		JP-C- 1411454	27/11/87
		JP-A- 52118089	04/10/77
DE-A1- 3608093	17/09/87	EP-A- 0240727	14/10/87
		JP-A- 62223375	01/10/87
WO-A1- 9303132	18/02/93	DE-A- 4125847	04/02/93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01824

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: D06M 13/46, C11D 1/62, C11D 17/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: D06M, C11D

Recherte, 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)

WPI, CA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A2, 0345495 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 13 Dezember 1989 (13.12.89), Beispiele, Seite 4-5, Ansprüche 1-10	1-11
A	GB, A, 1571527 (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY), 16 Juli 1980 (16.07.80)	1-11
A	DE, A1, 3608093 (HENKEL KGAA), 17 September 1987 (17.09.87)	1-11

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

[X] Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

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

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

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22 Oktober 1993	- 9. 11. 93

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01824

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO, A1, 9303132 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 18 Februar 1993 (18.02.93)	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 01/10/93

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01824

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0345495	13/12/89	DE-A- 3818013	30/11/89
		DE-A- 5890215	01/10/92
		EP-A,B- 0418273	27/03/91
		WO-A- 8911527	30/11/89
GB-A- 1571527	16/07/80	AU-B- 510901	17/07/80
		AU-A- 2101677	13/07/78
		BE-A- 850183	07/07/77
		CA-A- 1102054	02/06/81
		DE-A,C- 2700512	21/07/77
		JP-C- 1411454	27/11/87
		JP-A- 52118089	04/10/77
DE-A1- 3608093	17/09/87	EP-A- 0240727	14/10/87
		JP-A- 62223375	01/10/87
WO-A1- 9303132	18/02/93	DE-A- 4125847	04/02/93