



<b>(51) Internationale Patentklassifikation 5 :</b>  <b>C11D 3/39, 10/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/02607</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Februar 1992 (20.02.92)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01343 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. Juli 1991 (18.07.91) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 23 893.8      27. Juli 1990 (27.07.90)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-5090 Leverkusen 3 (DE). SUNG, Eric [DE/DE]; Loritzingweg 6, D-4019 Monheim (DE). <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> LIQUID WASHING AGENT WITH BLEACHING ACTION		
<b>(54) Bezeichnung:</b> BLEICHENDES FLÜSSIGWASCHMITTEL		
<b>(57) Abstract</b>		
<p>The washing agent described has good storage characteristics and is easy to dose. It contains (A) 3-9 % by wt. of a C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alkyl sulphate as the sodium or potassium salt, (B) 8-20 % by wt. (relative to the free acid) of the sodium or potassium salt of a saturated and/or unsaturated soap, (C) 0.3-3 % by wt. of an alkyl glucoside of the general formula RO(G)<sub>x</sub>, in which R is a C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkyl group, G is a glucose unit and x is a number from 1 to 10, (D) 8-18 % by wt. of an ethoxylated C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> alcohol with, on average, 5-10 ethylene glycol ether groups, (E) 2-10 % by wt. of hydrogen peroxide, (F) 0.3-2 % by wt. of citric acid as sodium or potassium citrate and (G) a solvent mixture comprising water and mono- and polyhydric alcohols with 2-6 C-atoms.</p>		
<b>(57) Zusammenfassung</b>		
<p>Das bleichende Flüssigwaschmittel, das sich durch eine gute Lagerstabilität sowie eine leichte Dosierbarkeit auszeichnet, enthält (A) 3 bis 9 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfats in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes, (B) 8 bis 20 Gew.-% (auf freie Fettsäure bezogen) einer gesättigten und/oder ungesättigten Natrium- oder Kaliumseife, (C) 0,3 bis 3 Gew.-% eines Alkylglucosids der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, worin R einen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten, (D) 8 bis 18 Gew.-% eines ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholes mit durchschnittlich 5 bis 10 Ethylenglykolethergruppen, (E) 2 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid, (F) 0,3 bis 2 Gew.-% Citronensäure, die als Na- oder K-Citrat vorliegt sowie (G) ein aus Wasser sowie aus ein- und mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen bestehendes Lösungsmittelgemisch.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolci
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU <sup>+</sup>	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

**+ Es ist noch nicht bekannt, für welche Staaten der früheren Sowjetunion eine Benennung der Sowjetunion gilt.**

"Bleichendes Flüssigwaschmittel"

Die Erfindung betrifft ein wäßriges Flüssigwaschmittel, das Wasserstoffperoxid als bleichendes Agens enthält und sich durch eine gute Lagerstabilität sowie eine leichte Dosierbarkeit auszeichnet, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Es sind sowohl nichtwäßrige als auch wäßrige Flüssigwaschmittel bekannt, die bleichende Perverbindungen enthalten. In nichtwäßrigen Mitteln ist die Stabilisierung der üblicherweise als feste Perhydrate oder Persalze zugesetzten Perverbindungen meist unproblematisch. Dafür bereitet jedoch die Stabilisierung der Mittel gegen Entmischen vielfach Schwierigkeiten. Man behilft sich meist damit, daß man die Mittel auf eine hohe Viskosität einstellt und die Inhaltsstoffe in einem aufwendigen Mahlprozeß mittels Kolloidmühlen auf eine sehr kleine Korngröße vermahlt. Vielfach müssen noch Sedimentationsstabilisatoren zugesetzt werden. Nachteilig ist ferner, daß vielfach größere Anteile an brennbaren organischen Lösungsmitteln zugesetzt werden müssen. Mittel der genannten Art sind beispielsweise in DE 12 79 878 (GB 1 205 711), DE 22 33 771 (US 3 850 831), DE 28 25 218 (US 4 316 812) und EP 30 086 beschrieben.

In wäßrigen Flüssigwaschmitteln, in denen die Inhaltsstoffe gelöst sind und daher gegen Phasentrennung im allgemeinen beständiger sind, bereitet die Stabilisierung von sauerstoffhaltigen Bleichmitteln erhebliche Schwierigkeiten. So wird in DE 10 80 722 vorgeschlagen, den Mitteln hoch-kondensierte Phosphate zuzusetzen und sie auf einen pH-Wert von 6 bis 6,5 einzustellen. Aufgrund des Phosphatgehaltes wirken die Mittel im Abwasser eutrophierend. Außerdem sind die Mittel aufgrund ihres hohen Anteils an nichtionischen Tensiden pastös und somit nicht, wie in Verbraucherkreisen bevorzugt, mit Meßbechern dosierbar. Die in DE 15 67 583 (US 3 658 712) beschriebenen Mittel enthalten ein spezielles vernetztes Polymerisat als Stabilisator, das die Mittel ebenfalls sehr dickflüssig und somit schlecht dosierbar macht. In EP 38 101 wird schließlich vorgeschlagen, die Bleichmittelkörner einzukapseln und sie in dieser Form in dem Mittel zu

suspendieren. Über die Art des Kapselmaterials, das logischerweise im wäßrigen Vorratskonzentrat beständig bzw. unlöslich, in der wäßrigen Waschlauge hingegen unbeständig bzw. leicht löslich sein muß, finden sich in dem Dokument keine Angaben.

Die aufgezeigten Probleme werden durch die vorliegende Erfindung gelöst.

- Gegenstand der Erfindung ist ein bleichende Flüssigwaschmittel enthaltend
- (A) 3 bis 9 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfats in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
  - (B) 8 bis 20 Gew.-% (auf freie Fettsäure bezogen) einer gesättigten und/oder ungesättigten Natrium- oder Kaliumseife,
  - (C) 0,3 bis 3 Gew.-% eines Alkylglucosids der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, worin R einen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten,
  - (D) 8 bis 18 Gew.-% eines ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen mit durchschnittlich 5 bis 9 Ethylenglykolethergruppen,
  - (E) 2 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
  - (F) 0,3 bis 2 Gew.-% Citronensäure, vorliegend als Na- oder K-Citrat,
  - (G) ein aus Wasser sowie aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen bestehendes Lösungsmittelgemisch.

Als Alkylsulfate (A) eignen sich die Schwefelsäuremonoester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl- oder Cetylalkohol, insbesondere der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl sowie Talg gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. Oleylalkohol, enthalten können. Eine bevorzugte Verwendung finden dabei Gemische, in denen die Anteile der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C<sub>12</sub>, zu 18 bis 30 Gew.-% auf C<sub>14</sub>, zu 5 bis 15 Gew.-% auf C<sub>16</sub>, unter 3 Gew.-% auf C<sub>10</sub> und unter 10 Gew.-% auf C<sub>18</sub> verteilt sind. Der Anteil an Fettalkylsulfaten (A) in den Mitteln beträgt vorzugsweise 4 bis 8 Gew.-% in Form der Natriumsalze.

Als Seifen (B) sind die Salze von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen in Form ihrer Gemische bevorzugt. Ein bevorzugt verwendetes Seifengemisch wird beispielsweise aus Natriumoleat (B1) und

den Natriumsalzen gesättigter C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettsäuregemische (B2) im Verhältnis 3 : 1 bis 1 : 3 gebildet. Der Anteil an C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettsäuren in der Komponente (B2) beträgt dabei zweckmäßigerweise mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-% (gerechnet als Fettsäure). Geeignet hierfür sind z.B. Palmkern- oder Kokosfettsäuren, von denen die Anteile mit 10 und weniger C-Atomen weitgehend abgetrennt sind. Wie bei technischen Fettsäureschnitten üblich, können die Ölsäure sowie die Kokosfettsäure noch gewisse Anteile an Stearinsäure enthalten, jedoch soll deren Anteil, bezogen auf seifenbildende Fettsäuren, höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% betragen. Ebenso bevorzugt ist ein Seifengemisch aus Natriumoleat (B1) und dem Natriumsalz der Laurinsäure (B2). Das Gewichtsverhältnis von (B1) zu (B2) beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2. Der Gehalt der Mittel an der Komponente (B) beträgt vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-% (bezogen auf freie Fettsäure).

Als Alkylglucoside (C) eignen sich insbesondere Glucoside mit einem C<sub>8</sub>-bis C<sub>18</sub>-Alkylrest, vorzugsweise mit einem im wesentlichen aus C<sub>10</sub>- bis C<sub>16</sub>-bestehenden Alkylrest, der sich von Decyl-, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylalkohol sowie von technischen Fraktionen ableitet, die vorzugsweise gesättigte Alkohole enthalten. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Alkylglucosiden, deren Alkylrest zu 50 bis 70 Gew.-% C<sub>12</sub> und 18 bis 30 Gew.-% C<sub>14</sub> enthält. Die Indexzahl x ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10. Sie gibt den Oligomerisierungsgrad, d.h. die Verteilung von Monoglucosiden und Oligoglucosiden an. Während x in einer gegebenen Verbindung immer eine ganze Zahl sein muß und hier vor allem die Werte x = 1 - 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein spezielles Produkt eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise hat der mittlere Oligomerisierungsgrad x einen Wert von 1,1 - 3,0 und insbesondere von deutlich kleiner als 1,5. Besonders bevorzugt ist ein Oligomerisierungsgrad zwischen 1,1 und 1,4. Der Anteil der Komponente (C) beträgt vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%.

Die Komponente (D) besteht aus nichtionischen Tensiden vom Typ der Anlagerungsprodukte von 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an primäre, vorzugsweise native C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkohole und deren Gemische, wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohole. Ethoxylate von Oxoalkoholen (nach der Methode der

...

Oxosynthese bzw. Hydroformylierung hergestellte Alkohole) sind gleichfalls geeignet. Der Anteil der Fettalkoholethoxylate in den Mitteln beträgt 8 bis 18 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 16 Gew.-% und insbesondere 12 bis 14 Gew.-%.

Das Wasserstoffperoxid ist als 100 %iges  $H_2O_2$  berechnet. Sein Anteil beträgt vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-%, insbesondere 3,5 bis 6 Gew.-%.

Die Citronensäure liegt vorzugsweise als Natriumsalz vor. Ihr Anteil beträgt (auf freie Säure bezogen) vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%.

Das Lösungsmittelgemisch enthält vorzugsweise neben Wasser ein Alkoholgemisch aus einwertigen Alkoholen, wie Ethanol oder Isopropanol und mehrwertigen Alkoholen, wie 1,2-Propandiol, Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol und Glycerin. Vorzugsweise wird ein Gemisch aus Wasser, Ethanol und 1,2-Propandiol oder aus Wasser, Ethanol und Glycerin eingesetzt. Der Gehalt des Mittels an Ethanol beträgt vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 7 Gew.-%. Beim mehrwertigen Alkohol betragen die bevorzugten Anteile 3 bis 10 Gew.-% und insbesondere 5 bis 8 Gew.-%. Der Rest (Differenz bis 100 Gew.-%) besteht aus Wasser. Der Anteil des Wassers wird so gewählt, daß nicht-gelierende Lösungen entstehen, die stabil gegen Entmischung sind, wozu im allgemeinen 40 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 42 bis 48 Gew.-% Wasser ausreichen. Ein stärkeres Verdünnen der Mittel mit Wasser bringt wegen des größeren Verpackungsbedarfs keine Vorteile. Das Wasser soll entionisiert und insbesondere frei von Schwermetallionen sein.

Zusätzlich können in geringer Menge solche Bestandteile anwesend sein, die gegen Oxidation unempfindlich sind, wie Farbstoffe, optische Aufheller oder Trübungsmittel. Zusätzliche Stabilisierungsmittel sind nicht erforderlich, da die Mittel bereits von sich aus eine überraschend hohe Lagerstabilität aufweisen. Immerhin können geringe Anteile, d.h. maximal 1 Gew.-%, an oxidationsunempfindlichen Stabilisatoren anwesend sein, beispielsweise Phosphonate wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Ethylendiamin-tetra-(methylenphosphonat) und Diethylentriamin-penta-(methylenphosphonat), jeweils in Form des Na- oder K-Salzes, oder Alkylphenole wie 2,6-Di-tertiär-butyl-4-methylphenol. Vorzugsweise werden Phosphonate in

Mengen von 0,5 bis 1 Gew.-% und 2,6-Di-tertiär-butyl-4-methylphenol in Mengen von 0,005 bis 0,1 Gew.-% und insbesondere von 0,005 bis 0,05 Gew.-% eingesetzt.

Der pH-Wert der Mittel wird auf 6,8 bis 7,7, vorzugsweise auf 7,0 bis 7,5 eingestellt.

Die Mittel sind auch bei Abwesenheit von Stabilisierungsmitteln und Hydrotopen lagerstabil. Der Verlust an Aktivsauerstoff beträgt auch nach zweimonatiger Lagerung bei Raumtemperatur (25 °C) weniger als 3 %. Bei der Anwendung zeichnen sie sich durch eine hohe Wasch- und Bleichwirkung insbesondere gegenüber farbigen Anschmutzungen aus.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen Flüssigwaschmittel. Dabei können die Flüssigwaschmittel in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Vorzugsweise werden die Ölsäure und die C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Fettsäure bzw. das C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettsäuregemisch und Citronensäure zunächst in einer auf 50 - 80 °C vorgewärmten Mischung, die entionisiertes Wasser, Natriumhydroxid und 1,2-Propandiol enthält, unter Rühren gelöst und in ihre Salze überführt. Die übrigen Bestandteile des Flüssigwaschmittels können in beliebiger Reihenfolge zugegeben werden. Vorteilhafterweise erfolgt die Zugabe von Alkylsulfat vor der Zugabe von Alkylglucosid und Fettalkoholethoxylat. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Temperaturen unterhalb 30 °C werden das Ethanol und das Wasserstoffperoxid zugefügt, letzteres wird üblicherweise als 25 %ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt.

B e i s p i e l e

Die Flüssigwaschmittel enthielten die in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten, wobei im einzelnen bedeutet:

- (A) Natriumfettalkylsulfat mit einer C-Kettenverteilung von 1 Gew.-% C<sub>10</sub>, 62 Gew.-% C<sub>12</sub>, 23 Gew.-% C<sub>14</sub>, 11 Gew.-% C<sub>16</sub>, 3 Gew.-% C<sub>18</sub>; der Gehalt an freiem Fettalkohol im Fettalkoholsulfat betrug weniger als 1 Gew.-%,
  - (B1) Ölsäure, technisch,
  - (B2) Kokosfettsäure (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>),  
wobei das Fettsäuregemisch (B1 + B2) insgesamt 10 Gew.-% Stearinsäure, bezogen auf das Fettsäuregemisch enthielt und die technische Ölsäure zu 12 Gew.-% aus Palmitinsäure bestand,
  - (C) C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylglucosid (native Basis); Oligomerisierungsgrad  $x = 1,4$ ,
  - (D) ethoxylierter C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol aus Kokosalkoholen mit durchschnittlich 7 Ethylenglykolethergruppen,
  - (E) Wasserstoffperoxid,
  - (F) Citronensäure,
  - (G1) 1,2-Propandiol,
  - (G2) Ethanol,
  - (G3) Wasser,
  - (H) NaOH,
  - (I) Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (Na-Salz).
  - (J) 2,6-Di-tertiär-butyl-4-methylphenol
- Alle Bestandteile (außer G3) sind wasserfrei gerechnet.

Komponente	Beispiel		
	1	2	3
A	6,0	5,0	6,0
B1	7,5	6,0	7,5
B2	6,0	8,0	6,0
C	1,5	1,5	1,5
D	13,0	12,0	13,0
E	4,7	5,0	4,7
F	0,7	0,5	0,7
G1	6,5	7,0	6,5
G2	6,0	5,0	6,0
G3	45,6	46,7	45,59
H	2,5	2,3	2,5
I	-	1,0	-
J	-	-	0,01
pH-Wert	7,2	7,1	7,2

Die klaren Flüssigwaschmittel waren leicht gießbar. Nach einer Lagerung während 8 Wochen bei Raumtemperatur (25 °C) hatte das Mittel gemäß Beispiel 1 einen Verlust an Aktivsauerstoff (Anfangsgehalt = 100 % gerechnet) von 2,2 %, im Beispiel 2 von 2,1 % und im Beispiel 3 von 1,9 %. Bei einer Lagerung während 8 Wochen bei 40 °C hatte das Mittel gemäß Beispiel 1 einen Verlust an Aktivsauerstoff von 13 %, im Beispiel 2 von 12,5 % und im Beispiel 3 von 5,7 %.

In einer Laboratoriumswaschmaschine wurden mit farbigen Ansammlungen versehene Textilproben aus Baumwolle bei 60 °C bzw. 90 °C mit einem Mittel gemäß Beispiel 1 gewaschen, wobei zum Vergleich ein Mittel herangezogen wurde, in dem das Wasserstoffperoxid durch Wasser bei sonst unveränderter Zusammensetzung ersetzt worden war. Die Waschergebnisse wurden photometrisch (bei 460 nm) ausgewertet (Remissionsunterschiede von 2 % und mehr sind signifikant) und zusätzlich von 3 Prüfern visuell (Note 1 = fleckfrei, Note 6 = Anfangswert) bewertet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

...

Künstliche Anschmutzungen auf Baumwolle	% Remission (T = 90 °C)	
	ohne Bleichmittel	mit Bleichmittel
Rotwein	58,8	66,3
Kakao	67,5	72,0
Tee	51,9	60,5
Waldbeere	75,3	79,8

Künstliche Anschmutzungen auf Baumwolle	% Remission (T = 60 °C)	
	ohne Bleichmittel	mit Bleichmittel
Rotwein	46,6	49,5
Waldbeere	23,6	28,3

Natürliche Anschmutzungen auf Baumwolle	Visuelle Benotung (T = 90 °C)	
	ohne Bleichmittel	mit Bleichmittel
Rotwein	1,7	1,3
Kakao	1,5	1,1
Tee	2,3	1,4
Waldbeere	2,3	1,3

Natürliche Anschmutzungen auf Baumwolle	Visuelle Benotung (T = 60 °C)	
	ohne Bleichmittel	mit Bleichmittel
Rotwein	3,6	2,9
Kakao	1,7	1,5
Tee	2,9	2,0
Waldbeere	3,7	2,5

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Bleichendes Flüssigwaschmittel, enthaltend
  - (A) 3 bis 9 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfats in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
  - (B) 8 bis 20 Gew.-% (auf freie Fettsäure bezogen) einer gesättigten und/oder ungesättigten Natrium- oder Kaliumseife,
  - (C) 0,3 bis 3 Gew.-% eines Alkylglucosids der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, worin R einen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten,
  - (D) 8 bis 18 Gew.-% eines ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen mit durchschnittlich 5 bis 10 Ethylenglykolethergruppen,
  - (E) 2 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
  - (F) 0,3 bis 2 Gew.-% Citronensäure, vorliegend als Na- oder K-Citrat,
  - (G) ein aus Wasser sowie aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen bestehendes Lösungsmittelgemisch.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) aus den Natriumsalzen von nativen Fettalkoholsulfaten besteht und in Anteilen von 4 bis 8 Gew.-% vorliegt.
3. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (B) 10 bis 18 Gew.-% beträgt und (B) aus einem Seifengemisch, abgeleitet von (B1) Ölsäure und (B2) gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Fettsäuren im Verhältnis (B1) zu (B2) 3 : 1 bis 1 : 3 besteht.
4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (C) 0,5 bis 2 Gew.-%-beträgt und in der allgemeinen Formel R für einen C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylrest und x für 1,1 bis 3, insbesondere 1,1 bis 1,4 steht.
5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (D) 8 bis 18 Gew.-%

beträgt und diese sich von nativen Fettalkoholen bzw. deren Gemischen ableiten.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (E) 3 bis 8 Gew.-% beträgt.
7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (F) 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf freie Citronensäure, beträgt.
8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkoholanteil der Komponente (G) aus 4 bis 10 Gew.-% Ethanol und 3 bis 10 Gew.-% mehrwertigem Alkohol, vorzugsweise 1,2-Propandiol oder Glycerin, besteht.
9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,005 bis 0,1 Gew.-% 2,6-Di-tertiär-butyl-4-methylphenol enthält.
10. Verfahren zur Herstellung eines bleichenden Flüssigwaschmittels, enthaltend
  - (A) 3 bis 9 Gew.-% eines C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfats in Form des Natrium- oder Kaliumsalzes,
  - (B) 8 bis 20 Gew.-% (auf freie Fettsäure bezogen) einer gesättigten und/oder ungesättigten Natrium- oder Kaliumseife,
  - (C) 0,3 bis 3 Gew.-% eines Alkylglucosids der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, worin R einen C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, G eine Glucoseeinheit und x eine Zahl von 1 bis 10 bedeuten,
  - (D) 8 bis 18 Gew.-% eines ethoxilierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholen mit durchschnittlich 5 bis 10 Ethylenglykolethergruppen,
  - (E) 2 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
  - (F) 0,3 bis 2 Gew.-% Citronensäure, vorliegend als Na- oder K-Citrat,
  - (G) ein aus Wasser sowie aus ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen bestehendes Lösungsmittelgemisch, dadurch gekennzeichnet, daß es in an sich üblicher Weise hergestellt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT


International Application No **PCT/EP 91/01343**

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C11D3/39 ; C11D10/04		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C11D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP, A, 0037184 (INTEROX CHEMICALS LTD.) 7 October 1981 see page 21, line 1 - line 18; claims 1-3,7,10,24,26,32,36	1,2,5-8, 10
—		
A	EP, A, 0086511 (PROCTER & GAMBLE) 24 August 1983 see page 15, line 1 - line 21	1-3,5,6, 8,10
—		
A	EP, A, 0265041 (THE CLOROX COMPANY) 27 April 1988 see page 8, line 43 - line 55; claims 1,2,13; examples; Table 6	1,9
—		
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
13 December 1991 (13.12.91)	23 January 1992 (23.01.92)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
<b>EUROPEAN PATENT OFFICE</b>		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9101343  
SA 49238**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 13/12/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0037184	07-10-81	AT-T- 11427	15-02-85
		AU-B- 544887	20-06-85
		AU-A- 6881281	08-10-81
		CA-A- 1174550	18-09-84
		JP-A- 56151798	24-11-81
		US-A- 4525291	25-06-85
-----			
EP-A-0086511	24-08-83	US-A- 4470919	11-09-84
-----			
EP-A-0265041	27-04-88	US-A- 4764302	16-08-88
		AU-B- 590099	26-10-89
		AU-A- 7579787	28-04-88
		JP-A- 63110294	14-05-88
		US-A- 4900469	13-02-90
-----			

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C11D3/39; C11D10/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 037 184 (INTEROX CHEMICALS LTD.) 7. Oktober 1981 siehe Seite 21, Zeile 1 - Zeile 18; Ansprüche 1-3,7,10,24,26,32,36 ---	1,2,5-8,10
A	EP,A,0 086 511 (PROCTER & GAMBLE) 24. August 1983 siehe Seite 15, Zeile 1 - Zeile 21 ---	1-3,5,6,8,10
A	EP,A,0 265 041 (THE CLOROX COMPANY) 27. April 1988 siehe Seite 8, Zeile 43 - Zeile 55; Ansprüche 1,2,13; Beispiele; Tabelle 6 ---	1,9
<p><sup>9</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"I" 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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
13. DEZEMBER 1991	23. 01. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	GRITTERN A.G. 	

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9101343  
 SA 49238

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13/12/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0037184	07-10-81	AT-T- 11427	15-02-85
		AU-B- 544887	20-06-85
		AU-A- 6881281	08-10-81
		CA-A- 1174550	18-09-84
		JP-A- 56151798	24-11-81
		US-A- 4525291	25-06-85
-----	-----	-----	-----
EP-A-0086511	24-08-83	US-A- 4470919	11-09-84
-----	-----	-----	-----
EP-A-0265041	27-04-88	US-A- 4764302	16-08-88
		AU-B- 590099	26-10-89
		AU-A- 7579787	28-04-88
		JP-A- 63110294	14-05-88
		US-A- 4900469	13-02-90
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82