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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C11D 3/37, 3/00, 1/825, 1/83, 10/04, 3/386	A1	WO 95/18207
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. Juli 1995 (06.07.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/04172

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. December 1994 (15.12.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 44 357.5 24. December 1993 (24.12.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: PENNINGER, Josef [DE/DE]; Mozartstrasse 64, D-40724 Hilden (DE). SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-51381 Leverkusen (DE).

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

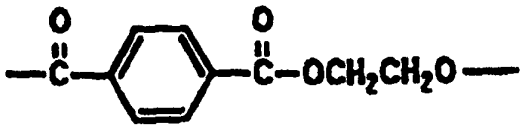
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: LIQUID WASHING AND CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGES WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract

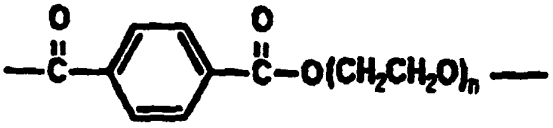
Described is a liquid washing and cleaning agent containing a) from more than 15 to 35 % by wt. of non-ionic surfactants, b) 0.01 to 5 % by wt. of a soil-release polymer containing ethylene glycol terephthalate groups of the formula (I) and poly(ethylene glycol) terephthalate groups of the formula (II) in which n is a whole number from 17 to 110, the molar ratio of ethylene glycol terephthalate to poly(ethylene glycol) terephthalate in the polymer being from about 50:50 to about 90:10 and c) water.



(I)

(57) Zusammenfassung

Flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend a) von mehr als 15 bis 35 Gew.-% nichtionische Tenside, b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers, welches Ethylenglykolterephthalatgruppen der Formel (I) und Polyethylenglykolterephthalatgruppen der Formel (II), worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet, enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von etwa 50:50 bis etwa 90:10 beträgt und c) Wasser.



(II)

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel

Die Erfindung betrifft flüssige Wasch- und Reinigungsmittel, die nichtionisches Tensid, mindestens ein schmutzablösendes Polymer und Wasser enthalten.

Eine wichtige Zielsetzung auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel ist, Substanzen und Gemische zu entwickeln, die dazu in der Lage sind, aus verschmutzten Oberflächen, zum Beispiel aus Geweben, den Schmutz abzulösen. Derartige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten in der Regel als Hauptkomponenten Builder und Tenside aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside. Als weiterere Bestandteile können in Wasch- und Reinigungsmitteln Cobuilder wie polymere Polycarboxylate, Citrat, Phosphonsäuren sowie Schauminhibitoren und Enzyme beziehungsweise Enzymkombinationen zur Verbesserung der Reinigungswirkung enthalten sein.

In der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 werden Waschmittel beschrieben, die als schmutzablösende Verbindung ein Polymer aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat sowie anionisches Tensid in Form von bestimmten nichtethoxylierten Alkoholsulfaten, mit Ethylenoxid kondensierten Alkoholsulfaten und Gemische davon enthalten. Diese Polymere sind in Wasser löslich oder dispergierbar und aus dem waschmittelhaltigen Waschwasser auf synthetische organische polymere Fasermaterialien, besonders auf Polyester und Polyestergemische, adsorbierbar, was bewirkt, daß die Gewebe schmutzfreigebend und schmutzabweisend gemacht werden, während die aus solchen Materialien hergestellten Kleidungsstücke ihre angenehmen Trageeigenschaften behalten und deren Feuchtigkeits- oder Wasserdampfdurchlässigkeit nicht oder nicht nennenswert beeinträchtigt werden.

Eine nachteilige Wirkung der bekannten Wasch- und Reinigungsmittel ist jedoch, daß während des Waschvorgangs der Effekt auftritt, daß sich die abgelösten Schmutzstoffe in Form eines Films wieder auf den Geweben bzw. den Oberflächen absetzen. Diese Wirkung führt zu einer Vergrauung von weißen Geweben und einer Verminderung der Leuchtkraft der Farbe bei farbigen Geweben. Dieser Effekt wird als sogenannter "Grauschleier" bezeichnet. Um zu verhindern, daß sich die abgelösten Schmutzstoffe wieder auf dem Gewebe

absetzen und somit zu einer Vergrauung führen, wurden Verbindungen entwickelt, die eine schmutzablösende und somit vergrauungsinhibierende Wirkung, sogenannte Soil repellent-/Soil release-Eigenschaften, besitzen. Derartige Verbindungen haben die Aufgabe, die Ablösung des Schmutzes zu erleichtern und den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten, um das Wiederabsetzen des Schmutzes und somit das Vergrauen der Fasern zu verhindern.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 365 103 wird eine pulverförmige Tensidzusammensetzung mit einem organischen, nichtionischen Tensid beschrieben, welche 4 bis 30 Gew.-% eines synthetischen, organischen, nichtionischen Tensids, 25 bis 80 Gew.-% Builder für dieses nichtionische Tensid, 0,1 bis 2 Gew.-% Protease, 0 bis 2 Gew.-% Amylase, 0,2 bis 1 Gew.-% Cellulase, 1 bis 15 Gew.-% Wasser und als schmutzablösende Verbindung Poly(alkylenglykolterephthalat) enthält.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 199 403 wird ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel offenbart, das als oberflächenaktive Substanzen anionische und nichtionische Tenside und Cotenside aus der Gruppe bestehend aus quartären Ammoniumverbindungen, Aminen, Aminoxiden, Amiden und Gemischen daraus, enthält, sowie wasserlösliche Buildersubstanzen, Lösungsmittel, ein Neutralisationssystem und schmutzablösende Verbindungen ausgewählt aus Terephthalaten und deren Derivaten enthält.

Die europäische Patentschrift EP 0 222 557 offenbart ein hochschäumendes Reinigungsmittel, welches anionische und nichtionische Tenside, Buildersubstanzen, Schaumstabilisatoren und zusätzlich Fettalkoholalkoxylate sowie schmutzablösende Verbindungen ausgewählt aus Terephthalaten und deren Derivaten enthält.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Waschmittel weisen jedoch keine zufriedenstellende schmutzablösende Eigenschaften auf, um eine einfache Reinigung zu gewährleisten und eine Vergrauung deutlich zu verhindern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Reinigungswirkung zeigen, gleich-

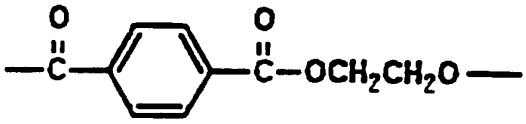
zeitig schmutzablösende Eigenschaften aufweisen sowie durch Binden des Schmutzes das Vergrauen der Gewebe zu verhindern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die schmutzablösende und vergrauungsinhibierende Wirkung von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln weiter erhöht werden kann, indem man spezielle Kombinationen aus nichtionischen Tensiden und schmutzablösendem Polymer einsetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, das

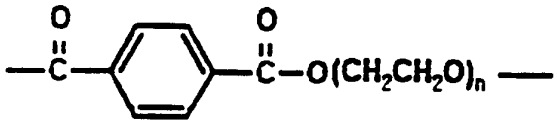
a) von mehr als 15 bis 35 Gew.-% nichtionisches Tensid,

b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines schmutzablösendes Polymers welches Ethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



(I)

und Polyethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



(II)

worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet,

enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von etwa 50:50 bis etwa 90:10 beträgt und

c) Wasser enthält.

Erfindungsgemäß enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel nichtionische Tenside in einer Menge von mehr als 15 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 30 Gew.-%.

Die als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab. Die niedrigethoxylierten Fettalkohole weisen durchschnittlich 1 bis 7 Mol und die höherethoxylierten Alkohole durchschnittlich 8 bis 20 Mol Ethylenoxid auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bevorzugt, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol. Zu den bevorzugten niedrigethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 3 bis 10 EO-Einheiten. Zu den bevorzugten höherethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise Fettalkohole mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen mit durchschnittlich 12 bis 16 EO-Einheiten, z.B. ethoxylierter Talgalkohol. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Die niedrigethoxylierten Alkohole und die höherethoxylierten Alkohole können als Gemische vorliegen, insbesondere in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:10, bevorzugt 5:1 bis 1:5, besonders bevorzugt 2:1 bis 1:1.

Als zusätzliche nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glukose, 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 1,8. Alkylglykoside können in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 15 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Waschmitteln enthalten sein.

Eine weitere Klasse nichtionischer Tenside, die in Kombination mit den oben genannten nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß enthaltenen schmutzablösenden Polymere, die Gruppen mit den obigen Formeln I und II enthalten, sind in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln in einer Menge von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis etwa 3 Gew.-% enthalten. In diesen Verbindungen liegt das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykoleinheiten im Bereich von 750 - 5000. Die Polymeren können ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 200000 besitzen. Im Polymer können Ethylenglykolterephthalat und Polyethylenglykolterephthalat willkürlich verteilt vorliegen.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat von etwa 65:35 bis etwa 90:10, vorzugsweise von etwa 65:35 bis etwa 80:20, wobei die verknüpfenden Polyethylenoxideinheiten ein Molekulargewicht von 750 bis 5000, bevorzugt etwa 1000 bis etwa 3000 und das Polymere ein Molekulargewicht von etwa 10000 bis etwa 50000 aufweist. Beispiele für handelsübliche Polymere dieser Art sind unter der Handelsbezeichnung "Milease-T" von ICI United States, Inc. und Lubril QCJ von Rhône-Poulenc, Frankreich vertriebene Produkte.

Die in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten schmutzablösenden Polymere können durch bekannte Polymersationsverfahren hergestellt werden, wobei die Ausgangsmaterialien in solchen Mengen eingesetzt werden, um die oben genannten Verhältnisse von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat zu erhalten. Beispielsweise können die in der US-amrikanischen Patentschrift US 3 479 212 beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymere verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Mittel kann außerdem bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-%, wasserlösliche, organische Builder enthalten. Die im folgenden beschriebenen organischen Builder können in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden. Zu diesen wasserlöslichen, organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Mono- und Polycarbonsäuren und monomeren und polymeren Carboxylate, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren sowie polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt.

Als weitere Buildersubstanzen kann das Wasch- und Reinigungsmittel wasserlösliche organische Terpolymere aus der Gruppe der polymeren Carboxylate enthalten, die als Monomereinheitenzei Crbnsäuren und/oder deren Salze sowie als dritte Monomereinheit Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Die erste saure Monomereinheit beziehungsweise deren Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Die zweite saure Monomereinheit beziehungsweise deren Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8-Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C_4-C_8-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte Monomereeinheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)-acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw.

Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure bzw. Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen.

Die zweite saure Monomereinheit beziehungsweise deren Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als dritte Monomereinheit 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in den deutschen Patentanmeldungen P 42 21 381.9 und P 43 00 772.4 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihrer Alkalisalze, eingesetzt. Das fertige Mittel kann diese organischen Terpolymere in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 18 Gew.-% enthalten.

Zusätzlich zu den genannten organischen Buildern können weitere wasserlösliche Substanzen in den erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden.

Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Alkalisulfate, Phosphate sowie Gemische davon. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-%, vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch bis zu 30 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, wasserunlöslichen anorganischen Builder enthalten. Als geeignete wasserunlösliche anorganische Builder werden insbesondere die bekannten kristallinen oder amorphen Alkalialumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA, P und gegebenenfalls NaX, sowie kristalline Schichtsilikate, die in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben werden, eingesetzt.

Als weitere Tenside können die Wasch- und Reinigungsmittel bekannte Verbindungen aus der Gruppe der synthetischen Aniontenside und Seifen enthalten. Als synthetische Aniontenside kommen insbesondere Sulfate, gegebenenfalls Sulfonate sowie Salze der Alk(en)ylbernsteinsäure in Betracht. Zu den Seifen zählen die vorzugsweise aus natürlichen Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen erhaltenen Fettsäureseifen. Insgesamt können die Aniontenside in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorliegen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Schwefelsäurehalbester der C_{12}-C_{18}-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundären Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C_{16}-C_{18}-Alk(en)ylsulfat in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen

niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschtemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40°C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Fettalkylsulfaten oder C_{12}-C_{16}-Fettalkylsulfaten mit C_{16}-C_{18}-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C_{16}-C_{22} eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C_{16} bestehenden sulfatierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C_{18} bestehenden sulfatierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Ocenol(R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Mittel können bis zu 12 Gew.-% Alk(en)ylsulfate enthalten, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-%.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7-C_{21}-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12}-C_{18}-Fettalkohole mit 2 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumvermögens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Werden Tenside vom Sulfonat-Typ verwendet, kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12}-C_{18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender alkalischer oder saurer Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Diese Tenside können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%. Es kann aber auch auf Tenside vom SulfonatTyp ohne wesentliche Beeinträchtigung der Waschwirkung verzichtet werden.

Als weitere Aniontenside können auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen, enthalten sein. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8- bis C_{18}-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Besonders bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure können mit einem Gehalt bis zu 10 Gew.-% im Mittel vorliegen, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern-, oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Waschmittel die Seifen in Mengen bis zu 20, bevorzugt 8 bis 20 Gew.-%.

Die Tenside liegen im allgemeinen in der erfindungsgemäßen Waschmitteln mit einem Gesamtgehalt von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 8 bis 25 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemäßen Mittel können zur Einstellung eines gewünschtenfalls sauren oder schwach alkalischen pH-Werts von insbesondere etwa 8,0 bis 9,5 in 1-gew.-%iger wäßriger Lösung anorganische und/oder organische Säuren beziehungsweise saure Salze, beispielsweise Alkalihydrogensulfate, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Glutarsäure sowie deren Gemische, enthalten. Derartige saure Substanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugs-

weise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, enthalten, wobei Mengen nahe der genannten Obergrenze insbesondere für Reinigungsmittel interessant sind.

Ferner kann das erfindungsgemäße Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können Enzyme wie Cellulase, Protease, Amylase und Lipase enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Cellulasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere aus Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich von 6 bis 9,5 aufweisen. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 077, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Sie werden im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel eine cellulolytische Aktivität von 0,05 IU/g bis 1,5 IU/g ("International Units" pro Gramm, basierend auf der enzymatischen Hydrolyse von Na-Carboxymethylcellulose bei pH 9,0 und 40°C, wie in Agric. Biol. Chem. 53, 1275 (1989) von S. Ito et al. beschrieben), insbesondere 0,07 IU/g bis 1,4 IU/g und besonders bevorzugt 0,1 IU/g bis 1,3 IU/g aufweist. Geeignete Handelsprodukte sind beispielsweise Celluzyme(R) der Novo Industri oder KAC(R) von Kao.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Proteasen gehören die aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbaren Enzyme mit einem pH-Optimum im alkalischen Bereich, beispielsweise die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/07067, WO 91/02792, WO 88/03947 oder WO 88/03946 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 471 265, EP

416 967 oder EP 394 352 bekannten Proteasen. Protease wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 100 PE/g bis 15000 PE/g (Protease-Einheiten pro Gramm, bestimmt nach der in Tenside 7, 125 (1970) beschriebenen Methode), insbesondere 125 PE/g bis 7500 PE/g und besonders bevorzugt 150 PE/g bis 4500 PE/g aufweist. Geeignete Proteasen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter den Namen BLAP(R), Savinase(R), Esperase(R), Maxatase(R), Optimase(R) oder Alcalase(R).

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln einsetzbaren Amylasen gehören die aus Bakterien oder Pilzen gewinnbaren Enzyme, welche ein pH-Optimum vorzugsweise im alkalischen Bereich bis etwa pH 10 aufweisen. Brauchbare Handelsprodukte sind beispielsweise Termamyl(R) und Maxamyl(R). Amylase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugseise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 0,01 KNU/g bis 3 KNU/g ("Kilo-Novo-Units" pro Gramm gemäß der Standard-Methode der Firma Novo, wobei 1 KNU die Enzymmenge ist, die 5,26 g Stärke bei pH 5,6 und 37°C abbaut, basierend auf der von P. Bernfeld in S.P. Colowick und N.D. Kaplan, Methods in Enzymology, Band 1, 1955, Seite 149 beschriebenen Methode), insbesondere 0,010 KNU/g bis 1,8 KNU/g und besonders bevorzugt 0,01 KNU/g bis 1,6 KNU/g aufweist.

Bei der Lipase handelt es sich um ein aus Mikroorganismen, insbesondere Bakterien oder Pilzen, gewinnbares Enzym. Ein solches ist beispielsweisse aus den europäischen Patentanmeldungen EP 204 208 , EP 214 761, EP 258 068, EP 407 225 oder der internationalen Patentanmeldung WO 87/859 bekannt. Brauchbare im Handel erhältiche Lipasen sind beispielsweise Lipolase(R) und Lipozym(R). Lipase wird im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das fertige Mittel 10 LU/g bis 10 000 LU/g ("Lipase-activity Units" pro Gramm, bestimmt über die enzymatische Hydrolyse von Tributyrin bei 30°C und pH 7 nach der in EP 258 068 genannten Methode), insbesondere 80 LU/g bis 5 000 LU/g und besonders bevorzugt 100 LU/g bis 1000 LU/g aufweist.

Gegebenenfalls können übliche Enzymstabilisatoren vorhanden sein, wie zum Beispiel Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise

aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure bzw. Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie sie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt sind, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 028 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können außerdem Schaumregulatoren enthalten. Zu den geeigneten Schaumregulatoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behensäure, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüber hinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können.

Zusätzlich können die erfindungsgemäßen Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Abrasivstoffe, beispielsweise Quarzmehl, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydrodxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf das gesamte Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die in Mitteln gemäß der Erfindung eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen

ableitbaren Ether. Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Mittel beträgt in der Regel 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% und vorzugsweise 20 Gew.-% bis 60 Gew-%. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol, Propylenglykol und/oder Glycerin.

Eine bevorzugte Ausführungsform umfaßt ein flüssiges Mittel, enthaltend 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 16 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, bis zu 2 Gew.-% Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem.

Die flüssigen Mittel der vorliegenden Erfindung können durch einfaches Vermischen der Bestandteile oder deren Vorgemische, die flüssig oder in Wasser bzw. einem vorgesehenen Lösungsmittel gelöst vorliegen können, hergestellt werden.

Beispiele

In Tabelle 1 sind die Komponenten eines flüssigen Waschmittels gemäß der Erfindung und eines Waschmittels aus dem Stand der Technik aufgeführt. Die Waschmittel werden durch gutes Vermischen der in Tabelle 1 aufgeführten Komponenten hergestellt. Polyester- bzw. Polyester/Baumwollgewebe wurden mit den in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen gewaschen, anschließend wurde das Gewebe mit Motorenöl, Fahrradöl und Lippenstift angeschmutzt und erneut gewaschen. Die so erhaltenen Gewebe wurden im Vergleich (Tabelle 2) beurteilt, wobei die Eckwerte der Bewertungsskala 0 = keinerlei Schutz sichtbar und 6 = Anfangswert waren.

Tabelle 1: Zusammensetzung [Gew.-%]

	Vergleich	gemäß der Erfindung
Fettsäuremonoglycerid[a)]	--	0,5
Fettsäure[b)]	--	7
Fettsäure[c)]	8	9
Fettsäureseife[d)]	6	--
Alkylethoxylat[e)]	12	20
Alkylglykosid[f)]	1,5	5
Alkylsulfat[g)]	4,5	--
Alkylsulfat[h)]	--	4,6
Citronensäure	0,5	5
Ethanol	6	5
Glycerin	5	--
1,2-Propylenglykol	--	8
Protease[i)]	0,5	0,5
Amylase[k)]	0,05	0,05
Duftstoff	0,48	0,48
opt. Aufheller	0,48	--
Farbstoff	0,005	0,005
schmutzablösendes Polymer[l)]	--	1,5
KOH bis pH=		8,0
NaOH bis pH=	8,2	
Wasser	Rest	Rest

a) Fettsäuremonoglycerid (Cutina(R) AGS, Hersteller Henkel)

b) C_{12}-C_{18}-Fettsäure auf Basis von Kokosöl (Edenor(R) K 12-18, Hersteller Henkel)

c) Fraktionierte C_{12}-Fettsäure auf Basis von Kokos-/Palmkernöl (Edenor(R) C12 92/94)

d) Fettsäureseife auf Basis von Palmkernöl (Edenor(R) PK 1805, Hersteller Henkel)

e) $C_{12/18}$-Fettalkohol, 7-fach ethoxyliert

f) $C_{12/14}$-Alkylglycosid, Polymerisationsgrad 1,4

g) $C_{12/14}$-Alkylsulfat (Texapon(R)LS 35, Hersteller Henkel)
h) $C_{16/18}$-Alkylsulfat (Sulfopon(R) K 35, Hersteller Henkel)
i) Protease (Alkalase(R) 2,5 LDX, Hersteller Novo)
k) Amylase (Termamyl(R) 300 LDX, Hersteller Novo)
l) Lubril(R) QCJ (Hersteller Rhône-Poulenc)

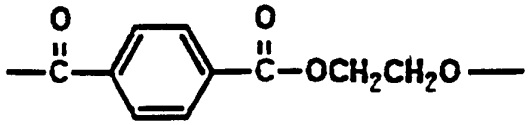
Tabelle 2: Waschergebnisse

	Vergleich	gemäß der Erfindung
Motorenöl	4,5	1,0
Fahrradöl	5,0	0
Lippenstift	4,5	0,5

Während beim Waschen mit einer aus dem Stand der Technik bekannten Zusammensetzung noch deutliche Rückstände an Anschmutzungen sichtbar waren, wurden diese bei Anwendung einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung vollständig entfernt. Die Gewebe, die mit einer Zusammensetzung gemäß der Erfindung gewaschen wurden, wiesen einen deutlich höheren Weißgrad auf.

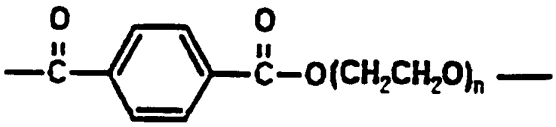
Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend
   a) von mehr als 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% nichtionische Tenside,
   b) 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% eines schmutzablösenden Polymers, welches Ethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



(I)

und Polyethylenglykolterephthalatgruppen der Formel



(II)

worin n eine ganze Zahl von 17 bis 110 bedeutet,

enthält, wobei das Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat im Polymeren von etwa 50:50 bis etwa 90:10 beträgt und

   c) Wasser.

2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Tenside mehr als 15 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bevorzugt 20 Gew.-% bis 30 Gew.-% ethoxylierte Fettalkohole und bis zu 15 Gew.-% Alkylpolyglykoside eingesetzt werden.

3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das schmutzablösende Polymer ein Molverhältnis von Ethylenglykolterephthalat zu Polyethylenglykolterephthalat von etwa 65:35 bis etwa 80:20 aufweist, das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglykol-Bindeglieder etwa 1000 bis etwa 3000 ist, und das Molekulargewicht des schmutzablösenden Polymers im Bereich von etwa 10 000 bis etwa 50 000 liegt.

4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche, organische Builder aus der Gruppe der monomeren und polymeren Carboxylate enthalten sind.

5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß synthetische Aniontenside aus der Gruppe Sulfate, Sulfonate und Salze der Alkylbernsteinsäure in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, enthalten sind.

6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Seife in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten ist.

7. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 16 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 18 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 16 Gew.-% Seife und bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel, bis zu 2 Gew.-% Enzym sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisatorsystem enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 94/04172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/37 C11D3/00 C11D1/825 C11D1/83 C11D10/04
C11D3/386

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,25 27 793 (PROCTER & GAMBLE) 15 January 1976 see page 15, line 14 - page 16, line 13; claims 1,11; examples 1,4; table 1	1-3,5,6
X	GB,A,2 137 652 (COLGATE PALMOLIVE CO) 10 October 1984	1-3,5
A	see page 2, line 30 - page 3, line 37; claims; example 1A ; tables 1,2	7
A	US,A,4 411 831 (ROBINSON RONALD A ET AL) 25 October 1983 see claim 1	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 April 1995	04.05.95

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In' 'ional Application No
PCT/EP 94/04172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-2527793	15-01-76	BE-A-	830614	29-12-75
		CA-A-	1049367	27-02-79
		FR-A,B	2276378	23-01-76
		GB-A-	1466639	09-03-77
		NL-A-	7507505	30-12-75
GB-A-2137652	10-10-84	AT-B-	396368	25-08-93
		AU-B-	560819	16-04-87
		AU-A-	2638884	11-10-84
		BE-A-	899324	04-10-84
		CA-A-	1228275	20-10-87
		CH-A-	659080	31-12-86
		DE-A-	3411941	04-10-84
		FR-A,B	2543569	05-10-84
		NL-A-	8401065	01-11-84
		SE-A-	8401765	05-10-84
		US-A-	4661287	28-04-87
		US-A-	4751008	14-06-88
		US-A-	4715990	29-12-87
US-A-4411831	25-10-83	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/04172

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/37 C11D3/00 C11D1/825 C11D1/83 C11D10/04 C11D3/386

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,25 27 793 (PROCTER & GAMBLE) 15.Januar 1976 siehe Seite 15, Zeile 14 - Seite 16, Zeile 13; Ansprüche 1,11; Beispiele 1,4; Tabelle 1 ---	1-3,5,6
X	GB,A,2 137 652 (COLGATE PALMOLIVE CO) 10.Oktober 1984	1-3,5
A	siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 37; Ansprüche; Beispiel 1A ; Tabellen 1,2 ---	7
A	US,A,4 411 831 (ROBINSON RONALD A ET AL) 25.Oktober 1983 siehe Anspruch 1 -----	1-3

☐ 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 zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27.April 1995	04. 05. 95

Name und Postanschrift der Internationale 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	Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/04172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-2527793	15-01-76	BE-A-	830614	29-12-75
		CA-A-	1049367	27-02-79
		FR-A,B	2276378	23-01-76
		GB-A-	1466639	09-03-77
		NL-A-	7507505	30-12-75
GB-A-2137652	10-10-84	AT-B-	396368	25-08-93
		AU-B-	560819	16-04-87
		AU-A-	2638884	11-10-84
		BE-A-	899324	04-10-84
		CA-A-	1228275	20-10-87
		CH-A-	659080	31-12-86
		DE-A-	3411941	04-10-84
		FR-A,B	2543569	05-10-84
		NL-A-	8401065	01-11-84
		SE-A-	8401765	05-10-84
		US-A-	4661287	28-04-87
		US-A-	4751008	14-06-88
		US-A-	4715990	29-12-87
US-A-4411831	25-10-83	KEINE		