

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
22. Juni 2017 (22.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/102476 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/00 (2006.01) *C11D 3/20* (2006.01)
C11D 3/386 (2006.01) *C11D 3/28* (2006.01)
C11D 3/30 (2006.01) *C11D 3/32* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079986

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Dezember 2016 (07.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 225 881.5
18. Dezember 2015 (18.12.2015) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **KROPF, Christian**; Zwimerweg 57, 40724
Hilden (DE). **HÄTZELT, André**; Lise-Meitner-Str. 32,
40591 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: LIQUID DETERGENTS OR CLEANING AGENTS CONTAINING ACYL HYDRAZONE AND REDUCING AGENTS

(54) Bezeichnung : FLÜSSIGE WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL ENTHALTEND ACYLHYDRAZON UND REDUKTIONSMITTEL

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the cleaning power of liquid detergents and cleaning agents in relation to stains. This is substantially achieved by incorporating a combination of a specific acyl hydrazone and reducing agents.

(57) Zusammenfassung: Die Reinigungsleistung von flüssigen Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch das Einarbeiten einer Kombination aus bestimmtem Acylhydrazon und Reduktionsmittel.



WO 2017/102476 A1

Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthaltend Acylhydrazon und Reduktionsmittel

Die vorliegende Anmeldung betrifft flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, die Tensid, Reduktionsmittel und bestimmtes Acylhydrazon enthalten, sowie die Verwendung einer Kombination aus derartigem Acylhydrazon und Reduktionsmittel zur Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Zur Einarbeitung in flüssige Tensidzusammensetzungen, insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittel, bieten sich entweder solche Inhaltsstoffe an, die sich in der flüssigen Phase des Mittels lösen oder sich ungelöst entsprechend homogen suspendieren lassen. Im Falle von unlöslichen Inhaltsstoffen ist eine stabile, homogene Suspension für die Funktion und Ästhetik des Wasch- oder Reinigungsmittels notwendig. Sedimentierte Feststoffpartikel können Verklumpen und bei der Anwendung zu lokalen Überkonzentrationen des Inhaltsstoffes und damit zur ungleichmäßigen Dosierung je Waschladung führen. Sichtbare Verklumpungen, schmierige Niederschläge oder Ablagerungen des festen Inhaltsstoffes an eine z.B. transparente Wandung des Vorratsgefäßes bedeuten zudem einen ästhetischen Makel.

Die Einarbeitung einiger gegebenenfalls eingefärbter, vom nackten menschlichen Auge in Suspension in einer transparenten oder transluzenten, flüssigen Phase als individualisierte Teilchen erkennbare Feststoffpartikel, werden oftmals als Speckles bezeichnet. Entsprechende Partikel weisen zu diesem Zweck eine entsprechende Partikelgröße auf und bieten dem Verbraucher einen ästhetischen Reiz. Mikrokapseln sind ebenso feste Inhaltsstoffe und umfassen jede dem Fachmann bekannte Art von Kapsel, insbesondere jedoch Kern-Schale-Kapseln und Matrixkapseln. Matrixkapseln sind poröse Formkörper, die eine Struktur ähnlich zu einem Schwamm aufweisen. Kern-Schale-Kapseln sind Formkörper, die einen Kern und eine Schale aufweisen.

Eine Sedimentation von suspendierten Partikeln kann durch die Verwendung von flüssigen Tensidzusammensetzungen mit einer Fließgrenze vermieden werden. Eine Fließgrenze kann durch die Auswahl spezieller Tensidkombinationen meist in Gegenwart eines Elektrolytsalzes durch Etablierung einer lamellaren Phase erzeugt werden. Auch der Einsatz polymerer Verdicker ist für eine Erzeugung einer Fließgrenze möglich.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2009/124855 A1 sind Metallkomplexe mit Acylhydrazon-Liganden bekannt, die elektronenziehende Substituenten in der Nähe der Acylgruppe tragen. Die internationale Patentanmeldung WO 2012/08088 A1 betrifft Acylhydrazone mit cyclischen Ammoniumgruppen als Substituenten in der Nähe der Acylgruppe. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2013/104631 A1 ist die Verwendung bestimmter Acylhydrazone zur Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen aus polysaccharidhaltigen Nahrungsmittelrückständen bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel bereitzustellen, die auch ohne einen Gehalt an peroxidischem Bleichmittel eine hervorragender Wasch- beziehungsweise Reinigungskraft gegenüber Anschmutzungen aufweisen, die herkömmlicherweise durch den Einsatz von Bleichsystemen auf Persauerstoffbasis zumindest anteilig entfernt werden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sich dies durch den Einsatz einer Kombination aus Reduktionsmitteln und Acylhydrazonen erreichen lässt.

Ein Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus Acylhydrazon der allgemeinen Formel I,



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen,

und Reduktionsmittel zur Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung von flüssigen tensidhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend 1 Gew.-% bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 40 Gew.-% mindestens eines Tensids, mindestens ein Reduktionsmittel, und mindestens ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel I,



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe stehen, sowie Wasser.

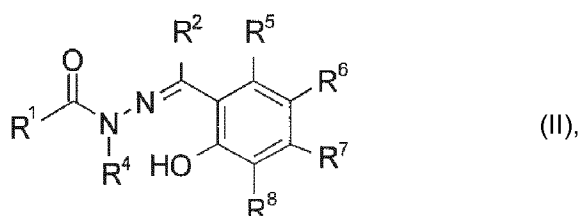
Die Angabe von „Gew.-%“ bezieht sich hier und im Folgenden auf das Gesamtgewicht des Mittels, sofern nicht anders angegeben.

Die flüssigen Mittel können Waschmittel für beispielsweise Textilien, Teppiche oder Naturfasern sein. Zu den Waschmitteln im Rahmen der Erfindung zählen ferner Waschhilfsmittel, die bei der manuellen oder maschinellen Textilwäsche zum eigentlichen Waschmittel zudosiert werden, um eine weitere, vom eigentlichen Waschmittel nicht oder nur in unzureichendem Maß bereitgestellte Wirkung zu erzielen. Ferner zählen zu Waschmitteln im Rahmen der Erfindung auch Waschvor- und -nachbehandlungsmittel, also solche Mittel, mit denen das Wäschestück vor oder nach der eigentlichen Wäsche in Kontakt gebracht wird, beispielsweise zum Anlösen hartnäckiger Verschmutzungen oder zur Erzielung von weichem Griff und angenehmem Trageverhalten.

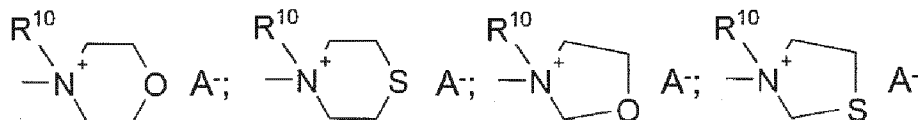
„Flüssig“ bedeutet dabei, dass das Wasch- oder Reinigungsmittel bei Raumtemperatur, das heißt bei etwa 20 °C, in flüssiger Form und insbesondere fließfähig vorliegt und damit beispielsweise aus einem Behälter ausgeschüttet werden kann.

In den flüssigen Mitteln der Erfindung oder im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung können Reduktionsmittel und/oder Acylhydrazon in gelöster oder suspensierter Form vorliegen; in der letztgenannten Ausführungsform können sie oder zumindest eines von ihnen in Form von Pulvern oder gegebenenfalls übliche inerte Trägermaterialien enthaltenden Granulaten vorliegen, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können.

Zu bevorzugten Ausgestaltungen der Acylhydrazone gehören solche der allgemeinen Formel (II),



in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht,

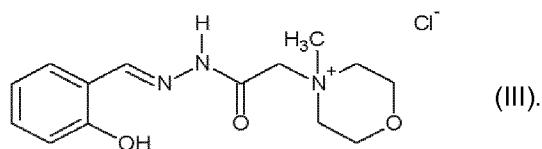
R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und

R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder

R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

Das Anion A⁻ ist vorzugsweise Carboxylat wie Lactat, Citrat, Tartrat oder Succinat, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Alkylsulfonat, Alkylsulfat, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat, Isocyanat, Rhodanid, Nitrat, Fluorid, Chlorid, Bromid, Hydrogencarbonat oder Carbonat, wobei bei mehrwertigen Anionen der Ladungsausgleich durch die Anwesenheit zusätzlicher Kationen wie Natrium- oder Ammoniumionen erreicht werden kann.

Besonders bevorzugt ist das Acylhydrazon der Formel (III),



Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-% Acylhydrazon.

Die erfindungsgemäß verwendete Kombination oder ein erfindungsgemäßes Mittel enthält Reduktionsmittel. Ein Reduktionsmittel ist ein Stoff, der Elektronen abgibt, somit andere Stoffe reduzieren kann und dabei selbst oxidiert wird. Durch seine Anwesenheit wird die Oxidation von sonstigen Waschmittelbestandteilen und die damit verbundene Leistungsabnahme während der Lagerung des Mittels verhindert oder zumindest herabgesetzt. Die durch die erfindungsgemäße Kombination erreichte Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung flüssiger Mittel wird allerdings auch bei frisch hergestellten acylhydrazon- und reduktionsmittelhaltigen Mitteln beobachtet. Bevorzugte Reduktionsmittel werden ausgewählt aus Hydroxylamin, welches als solches oder in Form einer Säureadditionsverbindung, beispielsweise als Hydrochlorid, eingesetzt werden kann, Ascorbinsäure, Ascorbinsäurealkalisalzen, Isoascorbinsäure, Isoascorbinsäurealkalisalzen, Alkalisulfiten, Alkalihydrogensulfiten, Aldehyden wie beispielsweise Hydroxypropandial, und Mischungen aus zweien oder mehreren von diesen. Vorzugsweise liegt in der erfindungsgemäß verwendeten Kombination das Gewichtsverhältnis von Acylhydrazon zu Reduktionsmittel im Bereich von 5:1 bis 1:5000, insbesondere von 4:1 bis 1:40. Erfindungsgemäße Mittel enthalten vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Reduktionsmittel.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung und bei Einsatz eines erfindungsgemäßen Mittels wird, was insbesondere wegen des Verzichts auf die Anwesenheit von Bleichmitteln bemerkenswert ist, die Entfernung von bleichbaren Anschmutzungen verbessert. Ebenso wird die Entfernung von enzymesensitiven Anschmutzungen verbessert; durch die Anwesenheit der Kombination aus Acylhydrazon und Reduktionsmittel wird die Leistung von Enzymen verstärkt, sofern solche vorhanden sind.

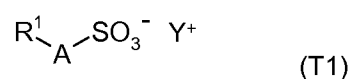
Unter bleichbaren Anschmutzungen sollen dabei solche verstanden werden, die gefärbt sind und nach dem Waschen in Gegenwart eines peroxidischen Bleichmittels, wie beispielsweise Natriumpercarbonat, und gegebenenfalls eines Bleichaktivators, wie beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylenhydramin, stärker entfernt werden oder zumindest einen helleren Farbton aufweisen als nach dem Waschen ohne das peroxidische Bleichmittel und gegebenenfalls den Bleichaktivator. Die bleichbaren Anschmutzungen enthalten üblicherweise polymerisierbare Substanzen, insbesondere Farbstoffe, wobei es sich bei den Farbstoffen vorzugsweise um polyphenolische Farbstoffe, insbesondere um Flavonoide, vor allem um Anthocyanidine oder Anthocyane oder Oligomere dieser Verbindungen handelt. Neben der Entfernung von Anschmutzungen in den Farben grün, gelb, rot oder blau kommt auch die von Anschmutzungen in Zwischenfarben, insbesondere violett, lila, braun, purpurfarben oder rosa, und auch von Anschmutzungen in Betracht, die eine grüne, gelbe, rote, violette, lilafarbene, braune, purpurfarbene, rosafarbene oder blaue Tönung aufweisen, ohne im Wesentlichen selbst komplett aus dieser Farbe zu bestehen. Die genannten Farben können insbesondere auch jeweils hell oder dunkel sein. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um Anschmutzungen, insbesondere um Flecken von Gras, Früchten oder Gemüse, insbesondere auch um Anschmutzungen durch Lebensmittelprodukte, wie beispielsweise Gewürze, Saucen, Chutneys, Currys, Pürees und Marmeladen, oder Getränke, wie beispielsweise Kaffee, Tee, Weine und Säfte, die entsprechende grüne, gelbe, rote, violette, lilafarbene, braune, purpurfarbene, rosafarbene und/oder blaue Farbstoffe enthalten.

Unter enzymesensitiven Anschmutzungen sollen dabei solche verstanden werden, die nach dem Waschen in Gegenwart von Enzymen stärker entfernt werden oder, wenn sie gefärbt sind, einen helleren Farbton aufweisen als nach dem Waschen ohne das Enzym. Vorzugsweise handelt es sich um proteinhaltige, polysaccharidhaltige und/oder fetthaltige Anschmutzungen, wie beispielsweise Ei, Blut, Stärke, Mannan, Gras, oder Soßen.

Ein erfindungsgemäßes und vorzugsweise auch ein im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung zum Einsatz kommendes Mittel enthält eine Gesamtmenge von 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines Tensids. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das Mittel eine Gesamtmenge von 1,5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, Tensid enthält.

Das flüssige Mittel enthält bevorzugt mindestens ein anionisches Tensid, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₈₋₁₈-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate, Estersulfonate, Alk(en)ylsulfate, Fettalkoholethersulfate und deren Mischungen.

Es ist bevorzugt, wenn das Mittel mindestens ein anionisches Tensid der Formel (T1) enthält



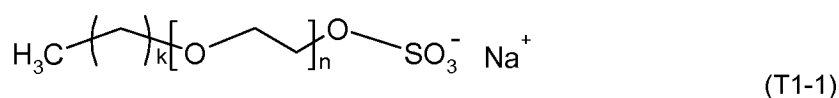
worin

R^1 für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Rest, ausgewählt aus Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylresten und die Gruppierung -A- für eine direkte chemische Bindung oder einen Rest $-(OZ)_n-O-$ steht, worin Z für eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere eine Ethylen- und/oder Propylengruppe, und n für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, und Y^+ für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, steht.

R^1 steht vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste R^1 sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste R^1 sind abgeleitet von C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C_{10} - C_{18} -Oxoalkoholen, und Mischungen aus diesen.

OZ steht vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade n stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein real einsetzbares Tensidmaterial eine ganze oder auch eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Kationen Y^+ sind die Alkalimetallionen und darunter Na^+ oder K^+ , wobei Na^+ äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen Y^+ können ausgewählt sein aus NH_4^+ , $(H-A)_a N^+(B-OH)_{4-a}$, $\frac{1}{2} Zn^{2+}$, $\frac{1}{2} Mg^{2+}$, $\frac{1}{2} Ca^{2+}$, $\frac{1}{2} Mn^{2+}$, und deren Mischungen, wobei A eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, B eine Alkylengruppe mit 2 bis 3 C-Atomen und a eine Zahl von 0 bis 4 bedeutet.

Die flüssigen Mittel können als anionisches Tensid mindestens ein Alkylethersulfat der Formel (T1-1) enthalten



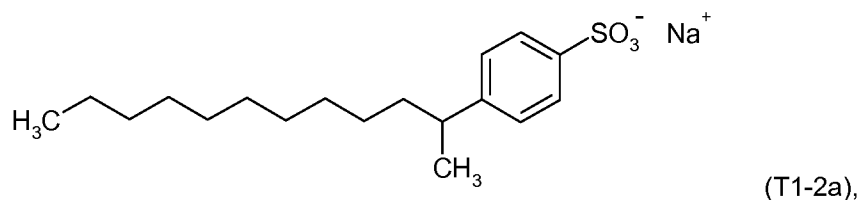
mit $k = 11$ bis 19 , $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ oder 8 . Ganz besonders bevorzugte Vertreter sind Na - C_{12-14} Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ($k = 11-13$, $n = 2$ in Formel T1-1)

Die flüssigen Mittel können als anionisches Tensid mindestens eine Verbindung der Formel (T1-2) enthalten



in der

R' und R'' unabhängig voneinander H oder Alkylgruppen sind und zusammen 9 bis 19, vorzugsweise 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 13 C-Atome enthalten, und für Y⁺ das oben zu Formel T1 ausgeführte gilt. Ein ganz besonders bevorzugter Vertreter lässt sich durch die Formel (T1-2a) beschreiben:



Zusätzlich zu synthetischem anionischen Tensid vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp kann das flüssige Mittel auch Seifen enthalten. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Das flüssige Mittel kann, an Stelle oder vorzugsweise zusätzlich zu anionischem Tensid, mindestens ein nichtionisches Tensid enthalten. Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettsäurealkylester, alkoxylierte Fettsäureamide, hydroxylierte Alkylglykolether, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglykolether, Aminoxide, Alkyl(poly)glucoside und Mischungen daraus.

Das Mittel kann als nichtionisches Tensid mindestens eine Verbindung der Formel (T2-1)



in der

R² für einen linearen oder verzweigten C₈-C₁₈-Alkylrest, einen Arylrest oder Alkylarylrest, XO für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung oder Mischungen aus diesen, und m für eine Zahl von 1 bis 50 steht, enthalten.

Besonders bevorzugte Reste R² in den Verbindungen der Formel (T2-1) sind abgeleitet von C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von C₈-C₁₈-Oxoalkoholen. XO steht gemäß Formel (T2-1) vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Alkoxylierungsgrad m steht gemäß Formel (T2-1) vorzugsweise für eine Zahl von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt für die

Zahlen von 2, bis 8. Er stellt einen statistischen Mittelwert dar, der für ein real einsetzbares Tensidmaterial eine ganze oder auch eine gebrochene Zahl sein kann.

Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann oder lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 4 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen oder anstelle dieser bevorzugten nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C₁₆₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Mittel einen C₁₂₋₁₈-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C₁₃₋₁₅-Oxoalkohol mit 7 EO als nichtionisches Tensid.

Als nichtionische Tenside kann das Mittel auch Aminoxide der Formel (T2-2)



aufweisen, worin jedes R¹, R² und R³ unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₃₀ Kohlenwasserstoffkette ist. Bevorzugte Aminoxide sind solche, in denen R¹ C₁₂- bis C₁₈-Alkyl und R² und R³ jeweils unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl sind, insbesondere C₁₂- bis C₁₈-Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid, N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, Myristyl-/Cetyl dimethylaminoxid oder Lauryldimethylaminoxid.

Die erfindungsgemäßen und die im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung zum Einsatz kommenden Mittel sind flüssig und enthalten Wasser. Dabei ist es bevorzugt, dass die Mittel mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere mehr als 25 Gew.-% Wasser enthält. Besonders bevorzugte flüssige Waschmittel enthalten 5 Gew.-% bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 Gew.-% bis 75 Gew.-% und insbesondere

35 Gew.-% bis 65 Gew.-% Wasser. Alternativ kann es sich bei den Waschmitteln um wasserarme Mittel handeln, wobei der Gehalt an Wasser in bevorzugten Ausführungsformen weniger als 10 Gew.-% und mehr bevorzugt weniger als 8 Gew.-% beträgt.

Daneben kann das Mittel nichtwässrige wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Vorzugsweise enthält das Mittel nichtwässrige wassermischbare organische Lösungsmittel, insbesondere mindestens einen Alkohol, in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%; die Menge an gegebenenfalls als Enzymstabilisator oder Bestandteil eines Enzymstabilisatorsystems in dem Mittel enthaltenen nichtwässrigen wassermischbaren organischen Lösungsmittel ist dabei mit eingerechnet.

Das flüssige Mittel kann zusätzlich weitere Inhaltsstoffe enthalten, die seine anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften abhängig von dem beabsichtigten Verwendungszweck weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Mittel, insbesondere wenn sie als Textilbehandlungsmittel (z.B. als Waschmittel oder Softener) eingesetzt werden, Enzyme, Builder, Esterquats, Silikonöle, Emulgatoren, Verdicker, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Antiredepositionsmittel, Lösungsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, Farbschutzmittel, Benetzungsverbesserer, antimikrobiellen Wirkstoffen, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Antistatika, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Polymere, Quell- und Schiebefestmittel und/oder UV-Absorber enthalten. Ein erfindungsgemäßes Mittel ist frei von oxidativ wirkenden Bleichmitteln, zu welchen beispielsweise Persauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid und Chlorverbindungen wie Alkalihypochlorite zu rechnen sind.

Das erfindungsgemäße oder im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung eingesetzte Mittel enthält vorzugsweise mindestens ein Enzym, insbesondere ausgewählt aus Protease, Amylase, Lipase, Cellulase und/oder Hemicellulase wie Mannanase und deren Mischungen. Derartige Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln oft verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzym, bezogen auf

aktives Protein, vorzugsweise in Mengen von 1×10^{-6} Gew.-% bis 5 Gew.-%. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Unter den Proteasen sind solche vom Subtilisin-Typ bevorzugt. Beispiele hierfür sind die Subtilisine BPN' und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Alkalische Protease aus *Bacillus lentus*, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7. Subtilisin Carlsberg ist in weiterentwickelter Form unter dem Handelsnamen Alcalase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsværd, Dänemark, erhältlich. Die Subtilisine 147 und 309 werden unter den Handelsnamen Esperase® beziehungsweise Savinase® von der Firma Novozymes vertrieben. Von der Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich verschiedene Varianten ab, die eingesetzt werden können. Weitere verwendbare Proteasen stammen aus verschiedenen *Bacillus* sp. und *B. gibsonii*. Weitere brauchbare Proteasen sind beispielsweise die unter den Handelsnamen Durazym®, Relase®, Everlase®, Nafizym®, Natalase®, Kannase® und Ovozymes® von der Firma Novozymes, die unter den Handelsnamen Purafect®, Purafect® OXP und Properase® von der Firma Genencor, das unter dem Handelsnamen Protosol® von der Firma Advanced Biochemicals Ltd., Thane, Indien, das unter dem Handelsnamen Wuxi® von der Firma Wuxi Snyder Bioproducts Ltd., China, die unter den Handelsnamen Proleather® und Protease P® von der Firma Amano Pharmaceuticals Ltd., Nagoya, Japan, und das unter der Bezeichnung Proteinase K-16 von der Firma Kao Corp., Tokyo, Japan, erhältlichen Enzyme.

Beispiele für Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens* oder aus *B. stearothermophilus* sowie deren für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln verbesserte Weiterentwicklungen. Das Enzym aus *B. licheniformis* ist von der Firma Novozymes unter dem Namen Termamyl® und von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®ST erhältlich. Weiterentwicklungsprodukte dieser α -Amylase sind von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Duramyl® und Termamyl®ultra, von der Firma Genencor unter dem Namen Purastar®OxAm und von der Firma Daiwa Seiko Inc., Tokyo, Japan, als Keistase® erhältlich. Die α -Amylase von *B. amyloliquefaciens* wird von der Firma Novozymes unter dem Namen BAN® vertrieben, und abgeleitete Varianten von der α -Amylase aus *B. stearothermophilus* unter den Namen BSG® und Novamyl®, ebenfalls von der Firma Novozymes. Desweiteren sind die α -Amylase aus *Bacillus* sp. A 7-7 (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben. Ebenso sind Fusionsprodukte der genannten Moleküle einsetzbar. Darüber hinaus sind die unter den Handelsnamen Fungamyl® von der Firma Novozymes erhältlichen Weiterentwicklungen der α -Amylase aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* geeignet. Weitere Handelsprodukte sind beispielsweise Amylase-LT® und Stainzyme®.

Die Mittel können Lipasen und/oder Cutinasen enthalten. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L. Sie werden beispielsweise von der Firma Novozymes unter den Handelsnamen Lipolase[®], Lipolase[®]Ultra, Lip-oPrime[®], Lipozyme[®] und Lipex[®] vertrieben. Desweiteren sind beispielsweise die Cutinasen einsetzbar, die ursprünglich aus *Fusarium solani* pisi und *Humicola insolens* isoliert worden sind. Ebenso brauchbare Lipasen sind von der Firma Amano unter den Bezeichnungen Lipase CE[®], Lipase P[®], Lipase B[®], beziehungsweise Lipase CES[®], Lipase AKG[®], Bacillis sp. Lipase[®], Lipase AP[®], Lipase M-AP[®] und Lipase AML[®] erhältlich. Von der Firma Genencor sind beispielsweise die Lipasen beziehungsweise Cutinasen einsetzbar, deren Ausgangsenzyme ursprünglich aus *Pseudomonas mendocina* und *Fusarium solanii* isoliert worden sind. Als weitere wichtige Handelsprodukte sind die ursprünglich von der Firma Gist-Brocades vertriebenen Präparationen M1 Lipase[®] und Lipomax[®] und die von der Firma Meito Sangyo KK, Japan, unter den Namen Lipase MY-30[®], Lipase OF[®] und Lipase PL[®] vertriebenen Enzyme zu erwähnen, ferner das Produkt Lumafast[®] von der Firma Genencor.

Die Mittel können Cellulasen enthalten, je nach Zweck als reine Enzyme, als Enzympräparationen oder in Form von Mischungen, in denen sich die einzelnen Komponenten vorteilhafterweise hinsichtlich ihrer verschiedenen Leistungsaspekte ergänzen. Zu diesen Leistungsaspekten zählen insbesondere Beiträge zur Primärwaschleistung, zur Sekundärwaschleistung des Mittels (Antiredositionswirkung oder Vergrauungsinhibition) und Avivage (Gewebewirkung), bis hin zum Ausüben eines "stone washed"-Effekts. Eine brauchbare pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation beziehungsweise deren Weiterentwicklungen werden von der Firma Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme[®] angeboten. Die ebenfalls von der Firma Novozymes erhältlichen Produkte Endolase[®] und Carezyme[®] basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *H. insolens* DSM 1800. Weitere Handelsprodukte dieser Firma sind Cellusoft[®] und Renozyme[®]. Ebenso möglich ist der Einsatz der Cellulase 20 kD-EG aus *Melanocarpus*, die von der Firma AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone[®] und Biotouch[®] erhältlich ist. Weitere Handelsprodukte der Firma AB Enzymes sind Econase[®] und Ecopulp[®]. Die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 stammende Cellulase ist von der Firma Genencor unter dem Handelsnamen Puradax[®] erhältlich. Weitere Handelsprodukte der Firma Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und IndiAge[®]Neutra.

Die Mittel können weitere Enzyme enthalten, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen. Geeignete Mannanasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase[®], Pektinex AR[®] und Mannaway[®] von der Firma Novozymes, unter dem Namen Rohapec[®] B1L von der

Firma AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von der Firma Diversa Corp. erhältlich. Die aus *B. subtilis* gewonnene β -Glucanase ist unter dem Namen Cereflo® von der Firma Novozymes erhältlich.

Die Enzyme werden nach an sich bekannten biotechnologischen Verfahren durch geeignete Mikroorganismen produziert, etwa durch transgene Expressionswirte beispielsweise der Gattungen *Bacillus* oder filamentöse Fungi.

Ein Enzym kann, insbesondere während der Lagerung, gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Die Mittel können zu diesem Zweck Enzymstabilisatoren enthalten. Eine Gruppe von Enzymstabilisatoren sind reversible Proteaseinhibitoren. Häufig werden Benzamidin-Hydrochlorid, Borax, Borsäuren, Boronsäuren oder deren Salze oder Ester verwendet, darunter vor allem Derivate mit aromatischen Gruppen, etwa ortho-substituierte, meta-substituierte oder para-substituierte Phenylboronsäuren beziehungsweise deren Salze oder Ester, und/oder Peptidaldehyde, das heißt Oligopeptide mit reduziertem C-Terminus, Ovomucoid, und/oder Leupeptin. Weitere Enzymstabilisatoren sind Aminoalkohole wie Mono-, Di-, Triethanol- und -Propanolamin und deren Mischungen, aliphatische Carbonsäuren bis zu C₁₂, wie Bernsteinsäure, andere Dicarbonsäuren oder Salze der genannten Säuren, endgruppenverschlossene Fettsäureamidalkoxylate, niedere aliphatische Alkohole wie Ethanol oder Propanol, vor allem aber Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol oder Sorbit, aber auch Di-Glycerinphosphat, Calciumsalze wie beispielsweise Calciumacetat oder Calcium-Formiat, und Magnesiumsalze. Bevorzugt werden Kombinationen von Stabilisatoren verwendet, beispielsweise aus Polyolen, Borsäure und/oder Borax, oder aus Borsäure oder Borat, reduzierenden Salzen und Bernsteinsäure oder anderen Dicarbonsäuren, oder aus Borsäure oder Borat mit Polyolen oder Polyaminverbindungen und mit reduzierenden Salzen.

Ein als Textilbehandlungs- oder Reinigungsmittel geeignetes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen oder wasserunlöslichen, organischen oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. 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. Die organischen Buildersubstanzen können zur Herstellung der flüssigen Mittel, in Form wässriger Lösungen, wie zum Beispiel in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen, eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt. Bevorzugt sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Buildersubstanzen können, falls gewünscht, in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% in den Mitteln enthalten sein. Wäschennachbehandlungsmittel, wie zum Beispiel Weichspüler, können gegebenenfalls auch frei von Builder sein.

Optische Aufheller werden vorzugsweise aus den Substanzklassen der Distyrylbiphenyle, der Stilbene, der 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäuren, der Cumarine, der Dihydrochinolinone, der 1,3-Diarylpyrazoline, der Naphthalsäureimide, der Benzoxazol-Systeme, der Benzisoxazol-Systeme, der Benzimidazol-Systeme, der durch Heterocyclen substituierten Pyrenderivate und Mischungen daraus ausgewählt. Besonders bevorzugte optische Aufheller umfassen Dinatrium-4,4'-bis-(2-morpholino-4-anilino-s-triazin-6-ylamino)stilbendisulfonat (beispielsweise erhältlich als Tinopal® DMS von BASF SE), Dinatrium-2,2'-bis-(phenyl-styryl)disulfonat (beispielsweise erhältlich als Tinopal® CBS von BASF SE), 4,4'-Bis[(4-anilino-6-[bis(2-hydroxyethyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl)amino]stilben-2,2'-disulfonsäure (beispielsweise erhältlich als Tinopal® UNPA von BASF SE), Hexanatrium-2,2'-[vinylbis[(3-sulphonato-4,1-phenyl)imino[6-(diethylamino)-1,3,5-triazin-4,2-diyl]imino]]bis-(benzol-1,4-disulfonat) (beispielsweise erhältlich als Tinopal® SFP von BASF SE), 2,2'-(2,5-Thiophendiyl)bis[5-1,1-dimethylethyl)-benzoxazol (beispielsweise erhältlich als Tinopal® SFP von BASF SE) und/oder 2,5-Bis(benzoxazol-2-yl)thiophen.

Zusätzlich können die als Textilbehandlungs- oder Reinigungsmittel geeigneten Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen, sogenannte soil release-Wirkstoffe. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem Mittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure oder von deren Derivaten mit monomeren und/oder polymeren Diolen, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen.

Die Textilbehandlungs- oder Reinigungsmittel können auch Farbübertragungsinhibitoren, vorzugsweise in Mengen von 0.1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0.1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, die in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung Polymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder Copolymere aus diesen sind. Es ist bevorzugt, dass der Farbübertragungsinhibitor ein Polymer oder Copolymer von cyclischen Aminen wie beispielsweise Vinylpyrrolidon und/oder Vinylimidazol ist. Als Farbübertragungsinhibitor geeignete Polymere umfassen Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI), Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI), Polyvinylpyridin-N-oxid, Poly-N-carboxymethyl-4-vinylpyridiniumchlorid, Polyethylenglycol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol sowie Mischungen daraus. Besonders bevorzugt werden Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylimidazol (PVI) oder Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) als Farbübertragungsinhibitor eingesetzt. Die eingesetzten Polyvinylpyrrolidone (PVP) besitzen bevorzugt ein mittleres Molekulargewicht von 2 500 g/mol bis 400 000 g/mol und sind kommerziell von ISP Chemicals als PVP K 15, PVP K 30, PVP K 60 oder PVP K 90 oder von BASF SE als Sokalan® HP 50 oder Sokalan® HP 53 erhältlich. Die eingesetzten Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol (PVP/PVI) weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 5 000 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Kommerziell erhältlich ist ein PVP/PVI-Copolymer beispielsweise von BASF SE unter der Bezeichnung Sokalan® HP 56. Ein weiterer äußerst bevorzugt einsetzbarer Farbübertragungsinhibitor sind Polyethylenglycol-modifizierte Copolymere von Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol, welche beispielsweise unter der Bezeichnung Sokalan® HP 66 von BASF SE erhältlich sind.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt können Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt werden.

In noch einem weiteren Erfindungsgegenstand richtet sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Textilbehandlung, umfassend die Verfahrensschritte

- (a) Bereitstellen einer Lösung umfassend ein erfindungsgemäßes Waschmittel, und
- (b) In-Kontakt-Bringen eines verschmutzten Textils mit der Lösung gemäß (a).

Die Lösung kann durch Auflösen eines erfindungsgemäßen Mittels oder dessen einzelner Bestandteile hergestellt werden, wobei einige der Bestandteile zu einem – dann möglicherweise nicht erfin-

dungsgemäßen – Mittel zusammengefasst sein können. Im Rahmen der letztgenannten Ausgestaltung ist es möglich, ein acylhydrazonfreies Mittel einzusetzen und der Lösung ein erfindungswesentliches Acylhydrazon zuzusetzen; es ist ebenso möglich, ein reduktionsmittelfreies Mittel einzusetzen und der Lösung ein Reduktionsmittel zuzusetzen, und auch ein reduktionsmittel- und acylhydrazonfreies Mittel einzusetzen und der Lösung die erfindungswesentliche Kombination oder deren Komponenten einzeln zuzusetzen. Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn zur Herstellung der besagten Lösung 10 g bis 110 g, insbesondere 15 g bis 100 g des Mittels mit 5 l bis 25 l Wasser, insbesondere mit 10 l bis 20 l Wasser, vermischt werden.

In dem Waschverfahren, das manuell oder mit Hilfe üblicher Waschmaschinen durchgeführt werden kann, werden vorzugsweise Temperaturen von 60°C oder weniger, insbesondere 50°C oder weniger, und besonders bevorzugt von 15 °C bis 45 °C eingesetzt. Diese Temperaturangaben beziehen sich auf die in den Waschschritten eingesetzten Temperaturen.

Beispiele

Textile Flächengebilde aus Baumwolle, die mit insgesamt 90 verschiedenen standardisierten Anschmutzungen versehen waren, wurden 75 Minuten bei 40 °C mit Waschlaugen (aus Wasser mit einem Härtegrad von 16 °dH) mit 4,1 g/l eines tensidhaltigen, bleichmittelfreien Flüssigwaschmittels (V0), mit einer ansonsten mit V0 gleichen Waschlauge, der man zusätzlich 0,7 g/l Morpholinium-4-(2-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methylen)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methyl-chlorid zugesetzt hatte (V1), oder mit einer ansonsten mit V0 gleichen Waschlauge, der man zusätzlich 0,7 g/l Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt hatte (V2), oder mit einer ansonsten mit V0 gleichen Waschlauge, der man zusätzlich 0,7 g/l Morpholinium-4-(2-(2-((2-Hydroxyphenylmethyl)-methylen)-hydrazinyl)-2-oxoethyl)-4-methyl-chlorid und 0,7 g/l Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt hatte (M1), unter den gleichen Bedingungen gewaschen. Die behandelten Stoffsubstrate wurden anschließend getrocknet und zur Bestimmung des Y-Wertes (Helligkeitswert) farbvermessen. Bei Einsatz von V1 war die Fleckentfernungsleistung an 9 Anschmutzungen höher als bei Einsatz von V0, bei Einsatz von V2 war die Fleckentfernungsleistung an 6 Anschmutzungen höher als bei Einsatz von V0, und bei Einsatz von M1 war die Fleckentfernungsleistung an 19 Anschmutzungen höher als bei Einsatz von V0; bei keiner Anschmutzung war die Fleckentfernungsleistung bei Einsatz von V1, V2 oder M1 geringer als bei Einsatz von V0.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kombination aus Acylhydrazon der allgemeinen Formel I,



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

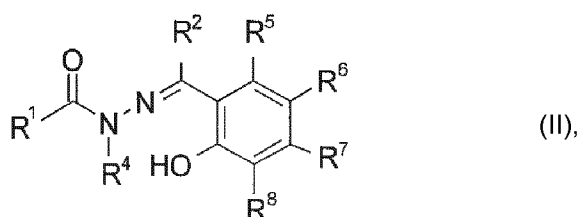
R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroaralkylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroaralkylgruppe

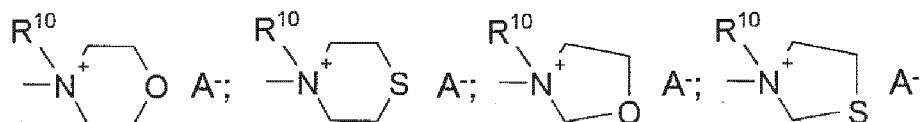
stehen,

und Reduktionsmittel zur Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung von flüssigen enzym- und tensidhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

2. Verwendung einer Kombination von Acylhydrazon der allgemeinen Formel (II),



in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind, und Reduktionsmittel zur Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung von flüssigen enzym- und tensidhaltigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Kombination das Gewichtsverhältnis von Acylhydrazon zu Reduktionsmittel im Bereich von 5:1 bis 1:5000, insbesondere von 4:1 bis 1:40 liegt.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbesserung der Schmutzentfernungsleistung gegenüber bleichbaren und/oder enzymesensitiven Anschmutzungen stattfindet.
5. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend 1 Gew.-% bis 70 Gew.-% mindestens eines Tensids, mindestens ein Reduktionsmittel, und mindestens ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel I,



in der R¹ für eine CF₃ oder für eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, Phenyl-, Naphthyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl- oder C₃₋₁₂-Cycloheteroalkylgruppe,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine gegebenenfalls substituierte C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₈-

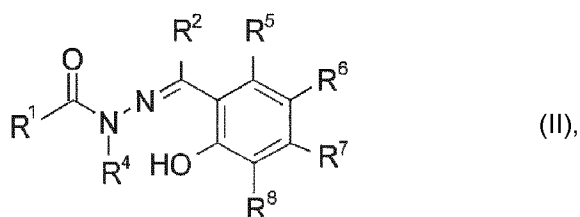
Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Heteroarylgruppe oder R² und R³ zusammen mit dem sie verbindenden Kohlenstoffatom für einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-gliedrigen Ring, der gegebenenfalls Heteroatome enthalten kann, und

R⁴ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenyl- oder Naphthyl- oder Heteroarylgruppe

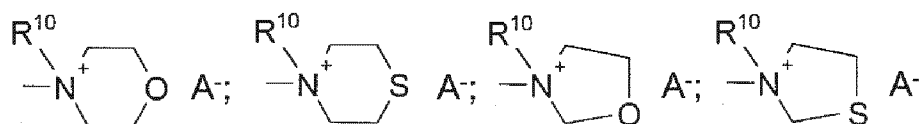
stehen, sowie

Wasser.

6. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend 1 Gew.-% bis 70 Gew.-% mindestens eines Tensids, mindestens ein Reduktionsmittel, und mindestens ein Acylhydrazon der allgemeinen Formel (II),



in der R¹ für eine C₁₋₄-Alkylgruppe, die einen Substituenten ausgewählt aus



trägt, in dem R¹⁰ für Wasserstoff oder eine C₁₋₂₈-Alkyl-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkylgruppe und A⁻ für das Anion einer organischen oder anorganischen Säure steht, R² und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutung haben und R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für R¹, Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxy-, Amino-, eine gegebenenfalls substituierte N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-amino-, C₁₋₂₈-Alkyl-, C₁₋₂₈-Alkoxy-, Phenoxy-, C₂₋₂₈-Alkenyl-, C₂₋₂₂-Alkynyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloalkenyl-, C₇₋₉-Aralkyl-, C₃₋₂₀-Heteroalkyl-, C₃₋₁₂-Cycloheteroalkyl-, C₅₋₁₆-Heteroaralkyl-, Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, wobei die Substituenten ausgewählt werden aus C₁₋₄-Alkyl-, C₁₋₄-Alkoxy-, Hydroxy-, Sulfo-, Sulfato-, Halogen-, Cyano-, Nitro-, Carboxy-, Phenyl-, Phenoxy-, Naphthoxy-, Amino-, N-mono- oder di-C₁₋₄-alkyl- oder C₂₋₄-hydroxyalkyl-amino-, N-Phenyl- oder N-Naphthyl-aminogruppen, oder

R⁵ und R⁶ oder R⁶ und R⁷ oder R⁷ und R⁸ unter Ausbildung von 1, 2 oder 3 carbocyclischen oder O-, NR¹⁰- oder S-heterocyclischen, gegebenenfalls aromatischen und/oder gegebenenfalls C₁₋₆-alkylsubstituierten Ringen miteinander verbunden sind.

7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,001 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,05 Gew.-% bis 2 Gew.-% Acylhydrazon enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Reduktionsmittel enthält.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Reduktionsmittel und/oder Acylhydrazon in gelöster oder suspendierter Form vorliegen und sie oder zumindest eines von ihnen in der letztgenannten Ausführungsform in Form von Pulvern oder gewünschtenfalls übliche inerte Trägermaterialien enthaltenden Granulaten vorliegen, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können.
10. Verfahren zur Textilbehandlung, umfassend die Verfahrensschritte
 - (a) Bereitstellen einer Lösung umfassend ein Waschmittel gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9, und
 - (b) In-Kontakt-Bringen eines verschmutzten Textils mit der Lösung gemäß (a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/00 C11D3/386 C11D3/30 C11D3/20 C11D3/28 C11D3/32 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2014 209241 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19 November 2015 (2015-11-19) claims examples page 12, paragraph 46 page 5, paragraph 19 -----	1-10
A	US 5 786 317 A (TOWNSEND CLINT E [US]) 28 July 1998 (1998-07-28) claims examples column 1, line 48 - line 53 -----	1-10
☐ 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 application or patent 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 25 January 2017		Date of mailing of the international search report 01/02/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Neys, Patricia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079986

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102014209241 A1	19-11-2015	DE 102014209241 A1	19-11-2015
		WO 2015173055 A1	19-11-2015

US 5786317	A	28-07-1998	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/00 C11D3/386 C11D3/30 C11D3/20 C11D3/28 C11D3/32 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC											
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data											
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>DE 10 2014 209241 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19. November 2015 (2015-11-19) Ansprüche Beispiele Seite 12, Absatz 46 Seite 5, Absatz 19 -----</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5 786 317 A (TOWNSEND CLINT E [US]) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Ansprüche Beispiele Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 53 -----</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	A	DE 10 2014 209241 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19. November 2015 (2015-11-19) Ansprüche Beispiele Seite 12, Absatz 46 Seite 5, Absatz 19 -----	1-10	A	US 5 786 317 A (TOWNSEND CLINT E [US]) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Ansprüche Beispiele Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 53 -----	1-10
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.									
A	DE 10 2014 209241 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 19. November 2015 (2015-11-19) Ansprüche Beispiele Seite 12, Absatz 46 Seite 5, Absatz 19 -----	1-10									
A	US 5 786 317 A (TOWNSEND CLINT E [US]) 28. Juli 1998 (1998-07-28) Ansprüche Beispiele Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 53 -----	1-10									
☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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 25. Januar 2017		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 01/02/2017									
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Neys, Patricia									

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102014209241 A1	19-11-2015	DE 102014209241 A1	19-11-2015
		WO 2015173055 A1	19-11-2015

US 5786317	A	28-07-1998	KEINE
