



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 420 063 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.05.2004 Patentblatt 2004/21

(51) Int Cl.7: **C11D 3/38, C11D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **03025612.7**

(22) Anmeldetag: **06.11.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(72) Erfinder:
• **Wachter, Rolf, Dr.**
40595 Düsseldorf (DE)
• **Kischkel, Ditmar**
40789 Monheim (DE)
• **Köster, Rita**
40223 Düsseldorf (DE)

(30) Priorität: **15.11.2002 DE 10253217**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH & Co. KG**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **Verwendung von quaternierten Proteinhydrolysaten in Wasch- und Reinigungsmitteln**

(57) Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel und betrifft die Verwendung von quaternierten Proteinhydrolysaten als entzündungshemmende, pflegende Wirkstoffe und als Gewebekonditionierer.

EP 1 420 063 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel und betrifft die Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten als entzündungshemmende, pflegende Wirkstoffe und als Gewebekonditionierer.

Stand der Technik

[0002] Proteine und ihre Derivate werden bereits seit mehr als 50 Jahren erfolgreich als Pflegekomponenten in Kosmetikprodukten eingesetzt, hergestellt aus einer Vielzahl natürlicher Quellen tierischer oder pflanzlicher Herkunft.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Patentanmeldung hat darin bestanden, neue Wirkungen von quarternierten Proteinhydrolysaten für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln zu finden. Die Aufgabe konnte durch die erfindungsgemäße Verwendung der quarternierten Proteinhydrolysate als entzündungshemmende, pflegende Wirkstoffe, zur Gewebekonditionierung, zum Faserschutz und zur Faserglättung dadurch verbesserter Hautverträglichkeit gelöst werden.

Beschreibung der Erfindung

[0004] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten als entzündungshemmende, pflegende Wirkstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen.

[0005] Ebenso Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, dass durch die quarternierten Proteinhydrolysate die Fasern repariert und geglättet werden.

[0006] In einer weiteren Ausführungsform wird Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass durch die quarternierten Proteinhydrolysaten die Fasern umhüllt, verstärkt und geschützt werden.

[0007] Weiterhin wird die Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass durch das Aufziehen der quarternierten Proteinhydrolysate auf die Fasern deren elektrostatische Aufladung gemindert wird.

[0008] Desweiteren werden quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln beansprucht, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, dadurch gekennzeichnet, dass durch das Aufziehen der quarternierten Proteinhydrolysate auf die Fasern deren **Wiederanschmutzung** gemindert wird.

[0009] Insbesondere bei der Verwendung in Waschmitteln, Weichspülern, Bügelhilfsmitteln sowie Trockner-Zusätze, bewirken die eingesetzten Proteinhydrolysate eine sehr gute dermatologische Verträglichkeit der Wäsche auch für empfindliche Haut. Hier wirken die entzündungshemmenden, quarternierten Proteinhydrolysate, die durch den Wasch-, Weichspül- oder Trocknungsvorgang, oder durch direktes Auftragen (z.B. Bügelhilfsmittel) an der Faser haften, durch das Tragen der Textilfasern bzw. Textilien direkt auf die Haut.

[0010] Zusätzlich wird der Tragekomfort der Wäsche durch ein angenehmeres Tragegefühl verbessert. Dies wird durch die Gewebekonditionierung, insbesondere durch eine Glättung der Fasern bewirkt, die durch den Zusatz von quarternierten Proteinhydrolysaten repariert werden können. Die Fasern werden durch die quarternierten Proteinhydrolysate umhüllt und erhalten so zusätzliche physiko-chemische Stabilität, sowie eine glattere Oberfläche.

[0011] Die glattere Oberfläche wird durch Filmbildung bzw. durch Penetration der quarternierten Proteinhydrolysate und der Reparatur der geschädigten Fasern erreicht. Durch die glattere Oberfläche wird die mechanische Reizung der Haut durch das Tragen der so behandelten Wäschestücke gemindert. Eine mechanische Reizung der Haut durch das Tragen der so behandelten Wäschestücke wird gemindert.

[0012] Darüber hinaus ist bei den Textilien, die mit proteinhaltigen Agentien behandelt wurden, eine geringere Wiederanschmutzung zu beobachten. Auch ist die elektrostatische Aufladung dieser Gewebe geringer. Es wurde gefunden, dass quarternierten Proteinhydrolysate, insbesondere pflanzlicher Herkunft und speziell quarternierte Weizenproteinhydrolysate eine ausgeprägte entzündungshemmende Wirkung aufweisen.

[0013] Immer mehr Konsumenten klagen über empfindliche, sensible oder sogar gereizte Haut. Die entzündungshemmende Wirkung der quarternierten Proteinhydrolysate stellt daher eine interessante Eigenschaft dar. Dieser Effekt wirkt sich üblicherweise nicht nur wohltuend und beruhigend auf die Haut aus, sondern ist in der Lage, Irritationen auf der Haut effektiv zu vermeiden.

[0014] Auf diese Weise können sie die Haut beruhigen und vor Reizungen schützen und dadurch die Trageigenschaften der Gewebe verbessern. Daher bietet sich der Einsatz der quarternierten Proteinhydrolysate in Waschmitteln an. Die entzündungshemmenden, quarternierten Proteinhydrolysate wirken dann über die gewaschenen Textilien bzw. Fasern bei direktem Haut-

kontakt entzündungshemmend. Eine Reizung der Haut wird hierdurch minimiert. Ebenso können die quarternierten Proteinhydrolysate in Finishing-Produkten, wie Bügelhilfen, Weichspüler und Trockner-Zusätzen eingebracht werden.

[0015] Unter Trockner-Zusätzen sind u.a. Kissen oder Tücher zu verstehen, die die proteinhydrolysathaltige Formulierung enthalten und beim Trocknen der Wäsche direkt in den Trockner gegeben werden. Die entzündungshemmende Wirkung von quarternierten Proteinhydrolysaten entfaltet sich hier indirekt über die Glättung der Faser der getragenen Textilien, die hier eine geringere mechanische Irritation der Haut bewirken.

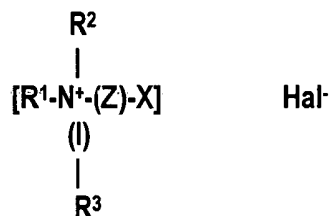
Quarternierte Proteinhydrolysate

[0016] Kationische, quarternierte Proteinhydrolysate stellen bekannte Stoffe dar, die sich für die erfindungsgemäßen Verwendungen ausgezeichnet eignen. Dabei hat die Anmelderin gefunden, dass sich hierfür insbesondere pflanzliche Produkte auszeichnen, welche auf Basis von Abbauprodukten von Erbsen-, Reis-, Mandel-, Kartoffel-, Soja-, Seiden- und insbesondere Weizenproteinen (z.B. Gluten) hergestellt werden. Die saure, alkalische und/oder enzymatische Hydrolyse dieser Ausgangsstoffe führt dabei in der Regel zu Produkten, die ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 200 bis 1000 auf sowie Dalton aufweisen.

[0017] Zur Hydrolyse wird typischerweise eine wäßrige Suspension des proteinhaltigen Ausgangsstoffs gegebenenfalls zusammen mit den Adsorbentien wie z.B. Aktivkohle bei wechselnden pH-Werten über einen Zeitraum von 1 bis 24 h im Temperaturoptimum der eingesetzten Proteinasen und Peptidasen unterhalb von 70 und vorzugsweise unterhalb von 60°C, beispielsweise bei 30 bis 55°C abgebaut. Im Anschluß an die Hydrolyse empfiehlt es sich, den pH-Wert in den sauren Bereich, beispielsweise auf pH = 3 bis 4 zu verschieben. Wird der Aufschluß in Gegenwart von Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid als Base durchgeführt, bilden sich Calciumpeptide, die vom Rückstand abfiltriert werden müssen. Werden die Alkali-peptide gewünscht, empfiehlt es sich, die Calciumpeptide mit Soda- oder Pottaschelösung zu behandeln und das schwerlösliche Calciumcarbonat anschließend abzutrennen. Es ist ebenfalls möglich, das Calcium in Form von Calciumsulfat oder Calciumoxalat zu fällen. Die Abtrennung der schwerlöslichen Salze erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Filterhilfsmitteln über Filternutschen oder Filterpressen. Es werden wäßrige Pflanzenproteinhydrolysatlösungen erhalten, die nach Bedarf beispielsweise unter Einsatz von Fallstromverdampfern aufkonzentriert werden können. Die dabei erhältlichen Hydrolysate weisen in der Regel einen Feststoffgehalt von etwa 5 bis 50 Gew.-% auf.

[0018] Die Kationisierung der so erhaltenen - pflanzlichen - Proteinhydrolysate findet zwischen den freien

A-mino- und/oder Carboxylgruppen des Oligopeptids und einer Halogengruppe des eingesetzten quartären Ammoniumsalzes statt, wobei Halogenwasserstoff abgespalten wird. Die bevorzugt eingesetzten quartären Ammoniumsalze folgen der Formel (I),



in der R¹ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z für einen gegebenenfalls hydroxysubstituierten Alkylrest sowie X und Hal unabhängig voneinander für Chlor oder Brom stehen. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung setzt man als quartäre Ammoniumsalze N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)ammoniumhalogenide und insbesondere N,N-Dimethyl-N-(n-Dodecyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)ammoniumchlorid ein.

[0019] Die Umsetzung zwischen den Proteinhydrolysaten und den quartären Ammoniumsalzen findet wie schon erwähnt unter Abspaltung von Halogenwasserstoff statt und wird durch Alkalibasen katalysiert. Die Auswahl dieser Basen ist an sich unkritisch, vorzugsweise werden jedoch konzentrierte wäßrige Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxid eingesetzt. Der pH-Wert während der Umsetzung liegt demzufolge vorzugsweise im Bereich von 8 bis 12 und insbesondere um 10.

[0020] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die molaren Einsatzverhältnisse so zu wählen, daß auf ein 1 Mol eines Proteinhydrolysates, das im Mittel p Mol Peptideinheiten aufweist, p/10 bis p/100 Mol und vorzugsweise p/20 bis p/50 Mol quartäre Ammoniumsalze entfallen. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß auf ein 1 Mol eines Proteinhydrolysates, das im Mittel 100 Peptideinheiten aufweist (p = 100), 1 bis 10 Mol (p/10 bis p/10) und vorzugsweise 2 bis 5 (p/50 bis p/20) quartäre Ammoniumsalze eingesetzt werden.

[0021] Die Umsetzung findet üblicherweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 90, vorzugsweise 40 bis 60°C statt; die Reaktionszeit liegt typischerweise bei 1 bis 24 und insbesondere 4 bis 12 h. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Endprodukt durch Zugabe von Mineralsäure auf einen neutralen pH-Wert einzustellen und in üblicher Weise, also beispielsweise durch Zugabe von PHB-Estern gegen mikrobiellen Befall zu stabilisieren.

[0022] Zu den handelsüblichen Produkten zählt das Gluadin® WQ (Cognis, Düsseldorf). Damit weisen niedermolekulare Proteinhydrolysate eine solch geringe

Molekülgröße auf, dass diese "Microproteinwirkstoffe" sogar in der Lage sind, in die Textilfaser einzudringen und sie zu reparieren, stärken und schützen.

[0023] In der Aminosäurezusammensetzung der erfindungsgemäßen, quarternierten Proteinhydrolysate ist insbesondere der hohe Gehalt an Glutaminsäure hervorzuheben. Glutaminsäure ist in der Natur allgemein weit verbreitet und daher in fast allen Proteinen zu finden. Den höchsten Gehalt weist allerdings Weizenprotein auf mit in der Regel mehr als 30 % Glutaminsäure. Von Gluten, dem Protein des Weizenklebers, aus dem Glutaminsäure zuerst gewonnen wurde, leitet sich daher auch der Name dieses Proteinbausteins ab. Obwohl es sich hierbei nicht um eine essentielle Aminosäure handelt, spielt Glutaminsäure eine wichtige Rolle in verschiedenen Stoffwechselprozessen.

[0024] Die Einsatzmenge der quarternierten Proteinhydrolysate kann bezogen auf die Endformulierung 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 8 und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-% - berechnet als Aktivsubstanz - betragen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0025] Auf Grund ihrer Wirkungen bieten sich quarternierte Proteinhydrolysate für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln an.

[0026] Die erfindungsgemäßen, quarternierten Proteinhydrolysate können in festen (granulierten oder tablettierte), flüssigen und pastösen Waschmitteln, Weichspülern, Bügelhilfsmitteln und Trockner-Zusätzen verwendet werden. Besonders geeignet sind sie für die Verwendung in flüssigen Waschmitteln.

[0027] Diese Mittel können ferner Tenside, Builder, Bleichmittel, Viskositätsregulatoren, Enzyme (außer Proteasen), Enzymstabilisatoren, Schauminhibitoren, Perlglanzwachse, schmutzabweisende Polymere (soil repellents), andere als die erfindungsgemäßen Proteinhydrolysate, Parfümöle bzw. Duftstoffe, sowie Lösungsvermittler, anorganische Salze, und dergleichen enthalten.

Tenside

[0028] Als oberflächenaktive Stoffe können **anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside** enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% beträgt.

[0029] Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Fettsäureethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate; Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercar-

bonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglycosidsulfate und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

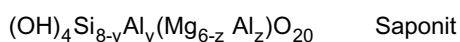
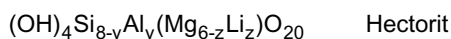
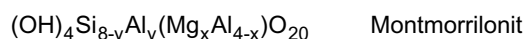
[0030] Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate, Hydroxymischether und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen.

[0031] Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen, wie beispielsweise das Dimethyldistearylammmoniumchlorid, und Esterquats, insbesondere quarternierte Fettsäuretrialkylaminestersalze.

[0032] Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Typische Beispiele für besonders geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinsulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und Amphoacetale.

[0033] Als feste **Builder** wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M

Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch γ -Natriumdisilicate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul) $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit x = 0 bis 4, y = 0 bis 2, z = 0 bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere Na^+ und Ca^{2+} enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Vorzugs-

weise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitri-lotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Glucosäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

[0034] Für Flüssigwaschmittel eignen sich Builder, wie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitri-lotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können.

[0035] Unter den als Peroxy-Bleichmittel dienenden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H_2O_2 -liefernde persaurer Salze der Persäuren wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie wer-

den üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

[0036] Als **Viskositätsregulatoren** können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C₄-C₂₈-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C₁-C₂₈-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten wie C₁-C₁₃-Alkoholen, C₈-C₂₂-Fettsäuren, C₁-C₁₂-Alkylphenolen, sekundären C₂-C₃₀-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C₂-C₄-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, daß 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung,

insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätsniedrigung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wäßrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluß der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wäßrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

[0037] Als **Enzyme** kommen solche aus der Klasse der Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentes* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

[0038] Zusätzlich zu mono- und polyfunktionellen Alkoholen und Phosphonaten können die Mittel weitere **Enzymstabilisatoren** enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H₃BO₃), der Metaborsäure (HBO₂) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure H₂B₄O₇).

[0039] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche **Schauminhibitoren** zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silicon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen und insbesondere bevorzugten konzentrierten Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesonde-

re 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C). Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wäßrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

[0040] Als **Perliglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfett-säurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxy-substituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettsäurecarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

[0041] Als schmutzabweisenden Polymere ("**soil repellants**") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxylierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/ Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

[0042] Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist,

kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon-Ninylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amodimethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvion), Polyaminopolyamide, sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

[0043] Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Ninylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

[0044] Als **Parfümöle und Duftstoffe** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit

8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labdanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

[0045] Als Aromen kommen beispielsweise Pfefferminzöl, Krauseminzöl, Anisöl, Sternanisöl, Kümmelöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Citronenöl, Wintergrünöl, Nelkenöl, Menthol und dergleichen in Frage.

Patentansprüche

1. Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten als entzündungshemmende, pflegende Wirkstoffe in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen.
2. Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch die quarternierten Proteinhydrolysate die Fasern repariert und geglättet werden.
3. Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch die quarternierten Proteinhydrolysate die Fasern umhüllt, verstärkt und geschützt werden.
4. Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch das Aufziehen der quarternierten Proteinhydrolysate auf die Fasern deren elektrostatische Aufladung gemindert wird.

ten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch das Aufziehen der quarternierten Proteinhydrolysate auf die Fasern deren elektrostatische Aufladung gemindert wird.

5. Verwendung von quarternierten Proteinhydrolysaten zur Gewebekonditionierung in Wasch- und Reinigungsmitteln, vorzugsweise in Waschmitteln, Bügelhilfsmitteln, Weichspülern und Trockner-Zusätzen, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch das Aufziehen der quarternierten Proteinhydrolysate auf die Fasern deren Wiederanschmutzung gemindert wird.
6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man quarternierte Pflanzenproteinhydrolysate einsetzt.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** man quarternierte Weizenproteinhydrolysate einsetzt.
8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** man quarternierte Proteinhydrolysate einsetzt, welche - bezogen auf den Proteinanteil - ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 10.000 Dalton aufweisen.
9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man quarternierten Proteinhydrolysate einsetzt, welche - bezogen auf den Proteinanteil - ein mittleres Molekulargewicht von 100 bis 5000 Dalton, insbesondere 200 bis 1000 Dalton aufweisen.
10. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die quarternierten Proteinhydrolysate in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% - bezogen auf die Endformulierung, berechnet als Aktivsubstanz - einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 03 02 5612

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 02 12423 A (HENKEL KGAA) 14. Februar 2002 (2002-02-14) * Seite 1, Absatz 1; Ansprüche 1-41 * * Seite 6, Absatz 3 * * Seite 9, Absatz 3 * ---	1-3,5,10	C11D3/38 C11D3/00
X	DE 41 27 944 A (KREUSSLER CHEM FAB) 4. März 1993 (1993-03-04) * Seite 1, Zeile 23-26; Ansprüche 1-5; Tabellen I,II * ---	1-3,8-10	
X	DE 199 17 745 A (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH) 30. März 2000 (2000-03-30) * Seite 2, Zeile 30-35 * ---	1,4-7	
X	DE 195 05 005 C (HENKEL KGAA) 4. April 1996 (1996-04-04) * Seite 4, Zeile 20-25; Ansprüche 1-9; Beispiele 1B,III.1-III.30 * * Seite 2, Zeile 19-30 * ---	1-10	
A	DE 33 08 523 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 29. September 1983 (1983-09-29) * Seite 5, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 3,24-27 * -----	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 10. Dezember 2003	Prüfer Klier, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 5612

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

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

10-12-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0212423 A	14-02-2002	DE 10039100 A1	28-02-2002
		AU 1211902 A	18-02-2002
		WO 0212423 A2	14-02-2002
DE 4127944 A	04-03-1993	DE 4127944 A1	04-03-1993
		FR 2680527 A1	26-02-1993
		GB 2259094 A ,B	03-03-1993
DE 19917745 A	30-03-2000	DE 19917745 A1	30-03-2000
DE 19505005 C	04-04-1996	DE 19505005 C1	04-04-1996
		WO 9625141 A1	22-08-1996
DE 3308523 A	29-09-1983	US 4391798 A	05-07-1983
		AU 558812 B2	12-02-1987
		AU 1244083 A	22-09-1983
		CA 1195619 A1	22-10-1985
		CH 654203 A5	14-02-1986
		DE 3308523 A1	29-09-1983
		FR 2522965 A1	16-09-1983
		GB 2118835 A ,B	09-11-1983
		IT 1165582 B	22-04-1987
		JP 1638974 C	31-01-1992
		JP 2059803 B	13-12-1990
		JP 58189108 A	04-11-1983
		PH 17454 A	29-08-1984
		ZA 8301587 A	31-10-1984

EPO FORM P0461

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