

(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
23. Juni 2016 (23.06.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/096575 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 1/83 (2006.01) *C11D 3/386* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/079146

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2015 (09.12.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2014 226 293.3
17. Dezember 2014 (17.12.2014) DE

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

(72) Erfinder: SEILER, Martina; Haraldstr. 30, 47228
Duisburg (DE). DAHLMANN, Doris; Am Steinebrück
15b, 40589 Düsseldorf (DE). EDWARDS, Sheila;
Braunsberger Straße 6, 40599 Düsseldorf (DE).
WIKKER, Eva-Maria; Rotdornstraße 61, 40789
Monheim (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, 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, 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: TEXTILE TREATMENT AGENT WITH IMPROVED STAIN REMOVAL

(54) Bezeichnung : TEXTILBEHANDLUNGSMITTEL MIT VERBESSERTER FLECKENTFERNUNG

(57) Abstract: The invention relates to a liquid washing, cleaning or pretreatment agent for textiles. Surprisingly, it has been established that even with a low surfactant content, it is possible to achieve a good cleaning effect with an excellent degree of whiteness with the aid of cellulase.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel für Textilien. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass auch bei geringem Tensidgehalt mit Hilfe von Cellulase eine gute Waschwirkung mit hervorragendem Weißgrad erreicht werden kann.



WO 2016/096575 A1

„Textilbehandlungsmittel mit verbesserter Fleckentfernung“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel für Textilien. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass auch bei geringem Tensidgehalt mit Hilfe von bestimmten Enzymen eine gute Waschwirkung erreicht werden kann.

Um stark verschmutzte Wäsche zu reinigen, sind häufig hohe Temperaturen von 60 °C oder mehr erforderlich. Während solche Temperaturen für die Reinigung von Bett- oder Tischwäsche oder ähnlich strapazierfähigen Materialien möglich sind, werden insbesondere Bekleidungsstücke häufig aus solchen Materialien hergestellt, die lediglich bei einer Temperatur von etwa 30 °C oder 40 °C gewaschen werden können.

Solch geringe Reinigungstemperaturen finden auch zunehmend die Zustimmung der Verbraucher. Um eine möglichst umweltschonende Reinigung zu ermöglichen, werden Kleidungsstücke bei immer geringeren Temperaturen gewaschen. Hierdurch stellt sich eine Stromersparnis ein. Auch von Seiten der Hersteller wird im Hinblick auf eine umweltbewusste Reinigung von Kleidung die Einstellung für Waschprogramme häufig so eingestellt, dass eine geringere Temperatur vorherrscht. Zudem ist bei modernen Maschinen der Wasserverbrauch deutlich geringer als bei älteren Modellen.

Sowohl die verringerte Temperatur als auch das Weniger an Wasser sorgen jedoch dafür, dass an Wasch- und Reinigungsmittel besonders hohe Anforderungen gestellt werden, da nachwievor das Bedürfnis nach einer gründlichen Reinigung besteht. Zudem sind im Hinblick auf die Reinigung von Textilien die Erwartungen des Verbrauchers gestiegen. Gerade weiße Textilien sollen auch nach mehreren Waschgängen nicht vergrauen, farbige Textilien ihre Farbe behalten und das Gewebe geschont werden; gleichzeitig sollen alle Arten von Verschmutzungen auch bei niedrigen Temperaturen entfernt werden.

Im Hinblick auf ein umweltfreundlicheres Waschen achten Verbraucher zunehmend auch auf die Zusammensetzung der Reinigungsmittel. Diese sollen möglichst wenig umweltbelastende Bestandteile aufweisen.

Im Handel nehmen zudem Flüssigwaschmittel an Bedeutung zu. Im Gegensatz zu festen Waschmitteln besitzen handelsübliche Flüssigwaschmittel bisher keine Bleichsysteme, da diese hier nicht lagerstabil integriert werden können. Insbesondere bei der Entfernung von solchen Flecken, die üblicherweise von Bleiche entfernt werden können (Bleiche-sensitive Flecken), kann die Reinigungsleistung von Flüssigwaschmitteln mit der von festen Waschmitteln häufig nicht schritthalten.

Es besteht daher Bedarf an Flüssigwaschmitteln mit gegenüber dem Stand der Technik verbesserter Reinigungswirkung. Insbesondere Bleiche-sensitive Flecken sollten gut entfernt werden, ohne dass jedoch eine Bleiche, wie sie in festen Waschmitteln enthalten ist, ein Bestandteil des flüssigen Waschmittels darstellt. Weiterhin sollte bei weißen Textilien auch bei häufigeren Wäschen der Weißgrad erhalten bleiben, ein Vergrauen sollte nicht auftreten. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine bestimmte Mischung von Tensiden zusammen mit Cellulase zu einer Verbesserung der Fleckentfernung insbesondere von Bleiche-sensitiven Flecken führt. Dies ist insofern überraschend, da Cellulase kein Enzym ist, welches auf Bleiche-sensitive Flecken wirkt, wie zum Beispiel Oxygenase.

Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe wird zumindest durch den ersten Erfindungsgegenstand gelöst, nämlich durch ein flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel für Textilien, umfassend wenigstens ein anionisches Tensid in einem Anteil von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, wenigstens ein nichtionisches Tensid in einem Anteil von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sowie wenigstens eine Cellulase.

Die Mengenangaben in der vorliegenden Anmeldung erfolgen meist in Gew.-%, also in Gewichtsprozent der jeweiligen Aktivsubstanz. Gew.-% ist (falls nicht explizit anders definiert) bezogen auf das Gesamtgewicht der die Aktivsubstanz enthaltenen Zusammensetzung. Aktivsubstanz bedeutet hier der Anteil, der in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung aktiv, also wirksam ist. Werden Bereiche angegeben, so sind auch die dazwischen befindlichen Werte als offenbart anzusehen.

Bei Textilien im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um textile Flächengebilde, wie beispielsweise Bekleidungsstücke, Bad- oder Wäschetextilien. Diese können natürliche und/oder synthetische Fasern, wie beispielsweise Seide, Leinen, Baumwolle, Polyester, Polyamid oder Acetatfasern umfassen. Die Fasern können behandelt oder unbehandelt sein. Es sind weiterhin solche textile Flächengebilde umfasst, die aus gewebten oder nicht gewebten Materialien wie beispielsweise Filzen oder Vliesstoffe bestehen.

Überraschenderweise werden mit dem erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel (der flüssigen Zusammensetzung) Verbesserung bei der Entfernung insbesondere von Bleiche-sensitiven Flecken erzielt, obwohl die Zusammensetzung vorzugsweise frei von Bleiche ist. Zudem erhält man mit der erfindungsgemäßen Rezeptur eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Whiteness, also des Weißgrades, so dass eine Vergrauung insbesondere von weißen Textilien vermieden werden kann.

Gegenüber im Stand der Technik bekannten flüssigen Reinigungsmitteln, wie sie beispielsweise in DE 2709476 A1 beschrieben sind, kann zudem der Tensidgehalt deutlich verringert werden. Ein erfindungsgemäßes flüssiges Waschmittel umfasst wenigstens ein anionisches Tensid in einem Anteil von 1 bis 10 Gew.-% sowie wenigstens ein nichtionisches Tensid in einem Anteil von 1 bis 10 Gew.-%. Trotz dieses geringen Tensidanteils ist es möglich, auch Tensid-sensitive Flecken (also solche Flecken, die üblicherweise mit Hilfe eines Tensids aus einem Textil entfernt werden können) aus einem Textil zu entfernen. Durch den geringen Tensidgehalt wird eine umweltfreundliche Reinigung ermöglicht, die der Reinigungsleistung konventioneller fester Waschmittel nicht nachsteht. Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel frei von Bleiche.

Die erfindungsgemäße flüssige Zusammensetzung, also das flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel, enthält mindestens eine Cellulase. Eine Cellulase ist ein Enzym. Für Cellulasen können synonyme Begriffe verwendet werden, insbesondere Endoglucanase, Endo-1,4-beta-Glucanase, Carboxymethylcellulase, Endo-1,4-beta-D-Glucanase, beta-1,4-Glucanase, beta-1,4-Endoglucanhydrolase, Celludextrinase oder Avicelase. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine Cellulase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von 1,4- β -D-glucosidischen Bindungen in Cellulose.

Erfindungsgemäß konfektionierbare Cellulasen (Endoglucanasen, EG) umfassen beispielsweise die pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation beziehungsweise deren Weiterentwicklungen, die von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten wird. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *Humicola insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus *Melanocarpus* basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind „Genencor detergent cellulase L“ und IndiAge®Neutra.

Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 98/12307 offenbart sind, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albomyces*, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 97/14804 offenbart sind, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma*

reesei, die in der europäischen Patentanmeldung EP 1 305 432 offenbart sind bzw. hieraus erhältliche Varianten, insbesondere diejenigen, die offenbart sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 1240525 und EP 1305432, sowie Cellulasen, die offenbart sind in den internationalen Offenlegungsschriften WO 1992006165, WO 96/29397 und WO 02/099091. Auf deren jeweilige Offenbarung wird daher ausdrücklich verwiesen bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulase mindestens eine Cellulase aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältlicher 20K-Cellulase oder solcher, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist.

Die aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältliche 20K-Cellulase ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/14804 bekannt. Sie besitzt wie dort beschrieben ein Molekulargewicht von etwa 20 kDa und weist bei 50 °C im pH-Bereich von 4 bis 9 mindestens 80% ihrer maximalen Aktivität auf, wobei noch fast 50% der maximalen Aktivität bei pH 10 erhalten bleiben. Sie kann, wie ebenfalls dort beschrieben, aus *Melanocarpus albomyces* isoliert und in gentechnisch hergestellten *Trichoderma reesei*-Transformanten produziert werden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung brauchbar sind auch Cellulasen, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) zur 20K-Cellulase aufweisen.

K20-Cellulase wird vorzugsweise in solchen Mengen verwendet, dass eine erfindungsgemäße Zusammensetzung eine cellulolytische Aktivität von 1 NCU/g bis 500 NCU/g (bestimmbar durch die Hydrolyse von 1-gewichtsprozentiger Carboxymethylcellulose bei 50 °C und neutralem pH und Bestimmung der dabei freigesetzten reduzierenden Zucker mittels Dinitrosalicylsäure, wie von M.J.Bailey et al. in *Enzyme Microb. Technol.* 3: 153 (1981) beschrieben; 1 NCU definiert die Enzymmenge, die reduzierenden Zucker in einer Menge erzeugt, die 1 nmol Glukose pro Sekunde entspricht), insbesondere von 2 NCU/g bis 400 NCU/g und besonders bevorzugt von 6 NCU/g bis 200 NCU/g aufweist. Daneben kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegebenenfalls noch weitere Cellulasen enthalten.

Es ist erfindungsgemäß wiederum besonders bevorzugt, zusätzlich zu mindestens einer ersten Cellulase aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältlicher 20K-Cellulase oder solcher, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%,

87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist mindestens eine weitere von der ersten Cellulase verschiedene zweite Cellulase einzusetzen.

Diese zweite und jede weitere, von der ersten verschiedenen Cellulase, können im Stand der Technik beschriebene Cellulasen sein. Vorzugsweise ist es eine Cellulase, welche aus *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *Thermoidea*) und insbesondere aus dem Stamm *Humicola* DSM 1800 erhältlich ist. Weiterhin können solche Cellulasen Bestandteil der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung sein, welche ein Molekulargewicht von 50 kDa und einen isoelektrischen Punkt von 5,5 bei einer Anzahl von 415 Aminosäuren aufweisen und aus *Humicola insolens* gewonnen werden. Entsprechende Cellulasen sind beispielsweise in WO 96/27649 A1 beschrieben. Die dortige Offenbarung auf den Seiten 4 und 5 unter der Überschrift "Cellulase enzymes" wird ausdrücklich in die vorliegende Anmeldung mit einbezogen.

Im Allgemeinen können die in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Enzyme an Trägerstoffe adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können die erhaltenen Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. In einer alternativen Darreichungsform können die Enzyme auch verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind, oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Der Anteil an Cellulase im erfindungsgemäßen flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,02 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere von 0,03 Gew.-% bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,04 gew.-% bis 1 Gew.-%. Umfasst das flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel weniger als 0,02 Gew.-%

an Cellulase, so ist eine ausreichende Reinigungswirkung ebenso wie der positive Einfluss auf den Weißgrad, nicht mit dem bloßen Auge zu beobachten. Eine verbesserte Reinigungswirkung ist jedoch nicht zu beobachten, wenn der Anteil 4 Gew.-% überschreitet. Zwischen 3 Gew.-% und 4 Gew.-% ist nur eine sehr geringfügige Verbesserung zu beobachten. Üblicherweise werden die Flecken bei einem Anteil von 0,07 Gew.-% Cellulase derart entfernt, wie es dem Erwartungshorizont des Verbrauchers entspricht. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

Im flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung ist wenigstens ein anionisches Tensid erhalten. Dies bedeutet, dass das erfindungsgemäße Mittel ein anionisches Tensid oder Mischungen unterschiedlicher anionischer Tenside umfassen kann. Gleiches gilt für das wenigstens ein nichtionisches Tensid. Auch hier können ein nichtionisches Tensid oder Mischungen unterschiedlicher nichtionischer Tenside in dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten sein. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Reinigungsmittel einen größeren Anteil an anionischem Tensid gegenüber dem Anteil an nichtionischem Tensid. Dies ist unabhängig davon, ob nur ein anionisches Tensid oder Mischungen hiervon beziehungsweise ob nur ein nichtionisches Tensid oder Mischungen hiervon enthalten sind.

Als anionisches Tensid (Aniontensid) werden vorzugsweise Sulfonate, Sulfate, Seifen, Alkylphosphate, anionische Silikontenside und Mischungen daraus eingesetzt.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonate, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C₁₂₋₁₈-Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₄-C₁₅-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureseifen. 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.

Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin oder Methylethylamin.

Weiterhin umfasst das erfindungsgemäße flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens ein nichtionisches Tensid. Nichtionische Tenside im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind beispielsweise Fettalkoholalkoxylate. Diese können einen linearen oder verzweigten Alkylrest aufweisen. Der Alkoxylierungsgrad beträgt vorzugsweise 3 bis 9 Alkoxygruppen (AO) pro Mol Fettalkohol. Weitere nichtionische Tenside sind beispielsweise Fettalkohole mit mehr als 12 EO (Ethoxygruppen). Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14EO, 25 EO, 30 EO oder 40EO. Weitere geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, N-Methylglucamide, Alkylphenolpolyglycoether, Aminoxide und Mischungen hieraus.

Sowohl das anionische Tensid (Aniontensid) als auch das nichtionische Tensid (Niotensid) sind in einem Anteil von jeweils 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass geringe Mengen an Tensiden ausreichen, um eine gegenüber dem Stand der Technik bekannter Zusammensetzung verbesserte Reinigungswirkung zu zeigen. Der Anteil an anionischem Tensid liegt daher vorzugsweise im Bereich von 1 Gew.-% bis 9 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 Gew.-% bis 7 Gew.-%. Ebenso bevorzugt liegt der Anteil an nichtionischem Tensid im Bereich von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann weiterhin Zitronensäure umfassen. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass hierdurch eine weitere

Verbesserung der Reinigungsleistung erzielt werden kann. Bevorzugt liegt der Anteil an Zitronensäure im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 0,9 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 0,4 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel weist vorzugsweise einen pH-Wert im alkalischen Bereich auf. Vorzugsweise liegt er im Bereich von 7,5 bis 9,0 (20°C).

Zusätzlich zu den genannten nichtionischen und anionischen Tensiden kann das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel weitere kationische und/oder zwitterionische Tenside umfassen. Aus anwendungstechnischer Sicht enthält das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel bevorzugt ausschließlich nichtionische und anionische Tenside. Optional enthaltene kationische und/oder zwitterionische Tenside sind in der Literatur ausführlich beschrieben und dem Fachmann somit hinlänglich bekannt.

Erfindungsgemäß kann das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel neben den Tensiden weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümzusammensetzungen, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Soil-Release-Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, weitere antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten, hautpflegenden Mittel, Waschkraft-verstärkenden Polymer („Booster-Polymere“) sowie UV-Absorber.

Besonders bevorzugte zusätzliche Inhaltsstoffe sind Gerüststoffe, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrige Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümzusammensetzungen, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Soil-Release-Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, weichmachenden Komponenten, UV-Absorber sowie Mischungen daraus.

Als Gerüststoffe, die in dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Organische Gerüststoffe, welche in dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g / mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Acrylpolymere mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel weist bevorzugt eine Fließgrenze auf. Die Fließgrenze bezeichnet die kleinste Spannung (Kraft pro Fläche), oberhalb derer ein plastischer Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält. Sie wird daher in Pascal (Pa) angegeben. Die Fließgrenze des erfindungsgemäßen Mittels liegt insbesondere bei 25 °C im Bereich von 0,1 bis 1,0 Pa, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,9 Pa, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 0,8 Pa. Die Fließgrenze wird erfindungsgemäß durch Messung mit einem Rheometer, insbesondere mit einem Rheometer AR 1000-N der Firma Texas Instruments, bei einer Temperatur von 25°C bestimmt. Das Rheometer AR 1000-N ist ein absolut messendes Rheometer. Die von dem Rheometer AR 1000-N ausgegebenen Messwerte werden zudem abhängig von den verwendeten Messgeometrien mit entsprechenden Korrekturfaktoren korrigiert, so dass das verwendete Rheometer AR 1000-N von der Messgeometrie unabhängige und verlässliche, absolute Messwerte ermittelt.

Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann als zusätzlichen Inhaltsstoff, insbesondere wenn es eine Fließgrenze aufweist, dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung vorzugsweise 1 bis 2000 μm beträgt, enthalten. Partikel können im Sinne dieser Erfindung Kapseln, Abrasivstoffe als auch Pulver, Granulate oder Compounds von in dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel unlöslichen Verbindungen sein, wobei Kapseln bevorzugt sind.

Unter dem Begriff "Kapsel" werden einerseits Aggregate mit einer Kern-Hülle-Struktur und andererseits Aggregate mit einer Matrix verstanden. Kern-Hülle-Kapseln enthalten mindestens einen festen oder flüssigen Kern, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist.

Im Inneren der Kapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Kapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Farb- und Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Waschkraftverstärker, Vitamine, Proteine, Schauminhibitoren und UV-Absorber befinden. Die Füllungen der Kapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen beziehungsweise Suspensionen sein.

Die Kapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in ihrem Inneren enthaltenen Komponenten und der Anwendung zwischen 1 μm und 2000 μm liegen.

Alternativ können auch Partikel eingesetzt werden, die keine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, sondern in denen der Wirkstoff in einer Matrix aus einem Matrix-bildenden Material verteilt ist. Solche Partikel werden auch als „Matrixpartikel“ bezeichnet.

Die Matrixbildung erfolgt bei diesen Materialien beispielsweise über Gelierung, Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen oder Polyelektrolyt-Metallion-Wechselwirkungen und ist im Stand der Technik genauso wie die Herstellung von Partikeln mit diesen Matrix-bildenden Materialien wohl bekannt. Ein beispielhaftes Matrix-bildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginat-basierter Partikel wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff beziehungsweise die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem

Ca²⁺-Ionen oder Al³⁺-Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet. Alternativ können anstelle von Alginat andere, Matrix-bildende Materialien eingesetzt werden.

Die Kapseln können stabil in den flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmitteln dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Partikel in dem Mittel aufräumen oder sedimentieren.

Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Kapseln erfolgt üblicherweise durch Zerstörung der Hülle beziehungsweise der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel Kapseln in denen ein oder mehrere Duftstoffe enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel sind flüssig und enthalten vorzugsweise Wasser als Hauptlösungsmittel. Daneben können dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykolether, in einem solchen Konzentrationsbereich, in dem sie mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, 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, Propylenglykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Es ist allerdings bevorzugt, dass das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel einen Alkohol, insbesondere Ethanol und/oder Glycerin, in Mengen zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel enthält.

Das erfindungsgemäße flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann neben der Cellulase weitere im Stand der Technik bekannte Enzyme oder Mischungen aus Enzymen, wie beispielsweise Amylase, Lipase, Protease oder Mannanase aufweisen.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren. So können beispielsweise die

Bestandteile des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nicht wässriges Lösungsmittel, saure Komponenten sowie das wenigstens eine Aniontensid und das wenigstens eine Niotensid vorgelegt werden. Anschließend werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt.

Ein zweiter Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung des flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels des ersten Erfindungsgegenstandes (sowie den darin genannten bevorzugten Ausführungsformen) zum Waschen, Reinigen und/oder Vorbehandeln von Textilien.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Textilien, in dem in mindestens einem der Verfahrensschritte mindestens ein Textil mit einem Behandlungsmittel, enthaltend ein flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel des ersten Erfindungsgegenstandes, in Kontakt gebracht wird.

Das Behandlungsmittel des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht bevorzugt bei einem Verfahren zur Vorbehandlung von Textilien dem Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes (sowie den darin genannten bevorzugten Ausführungsformen).

Das Mittel des ersten Erfindungsgegenstandes (sowie den darin genannten bevorzugten Ausführungsformen) wird somit als Vorbehandlungsmittel bevorzugt direkt auf das Textil, bevorzugt auf besonders beschmutzte Regionen des Textils, aufgetragen.

Im Rahmen eines Wasch- oder Reinigungsverfahrens von Textilien das Behandlungsmittel des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt durch Mischen des Mittels des ersten Erfindungsgegenstandes (sowie den darin genannten bevorzugten Ausführungsformen) und mindestens einer weiteren Komponente (besonders bevorzugt mindestens Wasser), hergestellt.

Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße flüssige Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel exemplarisch erläutert.

Beispiel:

Es wurden unterschiedliche Tensidzusammensetzungen hergestellt, in welchen der Einfluss von Cellulase untersucht wurde.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung (EM 1) weist Cellulasen auf, wohingegen die Vergleichszusammensetzung (V 1) nach dem Stand der Technik keine Cellulasen umfasst.

Aktivsubstanz	Konzentration der Aktivsubstanz im verwendeten Rohstoff in Gew.-%	Anteil der Aktivsubstanz an der Zusammensetzung in Gew.-% für Rezeptur	
		EM 1	V 1
destilliertes Wasser	100	Rest	Rest
Borsäure	100	0,5	0,555
Zitronensäure	100	0,229	0,989448
Aniontensid (Natriumlaurylethersulfat, 2 EO)	70	2,998	3,885
Niotensid (Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ , 7 EO)	100	3,33	3,0525
Alkylbenzolsulfonsäure	96	2,7	3,0525
Kokosfettsäure	30	0,5	1,665
NaOH in Wasser	50	0,62	1,2003
Glycerol	99,5	0,5	1,3875
Phosphonat (DTPMP) in Wasser	32	0,2	0,13875
Konservierungsmittel	100	0,13	0,1
Ethanol	93	-	0,69375
NaCl-Lösung in Wasser	25	1,8	1,2
Amylase	100	0,1	0,1
Lipase	100	0,05	0,05
Protease	100	0,1909	0,1909
Cellulase (Carezyme® Premium 4500 L)	100	0,02	-
Cellulase aus <i>Melanocarpus sp</i>	100	0,07	-
Mannanase	100	0,04	-
Antischaummittel,		0,5-0,6	0,5-0,6

Farbstoffe, Parfüm	Aufheller,			
-----------------------	------------	--	--	--

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittels (EM1) betrug ebenso wie der des Mittels aus dem Stand der Technik (V1) 8,38.

Zur Analyse der Reinigungsleistung wurden ein Salatdressing, welches als Standardfleck unter der Bezeichnung "CFT CS06" (Salatdressing mit natürlicher Schwärzung auf Baumwolle, Center for Testmaterials, BV Vlaardingen, Niederlande) erhältlich ist, Rotwein sowie schwarzer Assam Tee auf textile Flächengewebe aus Baumwolle aufgebracht. Bei den Anschmutzungen handelt es sich um flüssige Anschmutzungen. Diese wurden jeweils mit einem Schwamm in das textile Flächengewebe eingearbeitet. Bei Raumtemperatur wurden die Anschmutzungen getrocknet und nach dem Trocknen das angeschmutzte textile Flächengewebe für eine Woche gelagert. Diese Lagerung erfolgte ebenfalls bei Raumtemperatur.

Anschließend wurden die textilen Flächengewebe in einer handelsüblichen Waschmaschine in einem für Koch- und Buntwäsche geeigneten Standardprogramm bei einer Waschtemperatur von 40 °C gereinigt.

Es wurden jeweils 6 textile Flächengewebe mit jeder der genannten Anschmutzungen wie oben beschrieben behandelt und gereinigt. Nach der Reinigung wurden die textilen Flächengewebe mit Hilfe photometrischer Verfahren analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind die Differenz der für das erfindungsgemäße Mittel erhaltenen Remissionseinheiten und der für die Referenz erhaltenen Remissionseinheiten ($\Delta y = \text{Remissionseinheiten EM 1} - \text{Remissionseinheiten V 1}$). Positive Werte zeigen folglich eine bessere Reinigungsleistung des erfindungsgemäßen Mittels gegenüber der Referenz an.

Bei dem Salatdressing betrug die Differenz (Δy) 3,3, bei Rotwein ebenfalls 3,3 und bei dem schwarzen Tee 2,9.

Flecken	Differenz (Δy)
CFT CS06	3,3
Rotwein (Bordeaux)	3,3
Tee (Messmer, Assam)	2,9

Auch nach mehreren Waschvorgängen war ein Vergrauen der eingesetzten weißen textilen Flächengewebe mit dem erfindungsgemäßen Mittel nicht zu beobachten.

Überraschenderweise wurde mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel eine bessere Reinigungsleistung erzielt, obwohl hier nur geringe Mengen an zusätzlichem Enzym (Cellulase) enthalten sind. Trotz der geringeren Tensidmenge wurde überraschenderweise eine Verbesserung der Waschperformanz an Bleiche-sensitiven Flecken und Fett/Pigment-haltigen Anschmutzungen erreicht. Dies ist insbesondere daher überraschend, da nicht nur weniger Tenside sondern auch weniger Zitronensäure in EM 1 im Vergleich zu V 1 enthalten waren. Zudem wurde auch keine Bleiche sensitiven Enzyme, wie beispielsweise Peroxydasen, eingesetzt. Der Gehalt an Lipase-Enzym, welches für die verbesserte Entfernung der Fett/Pigment-Anschmutzung verantwortlich sein könnte, ist in beiden Rezepturen gleich.

Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel für Textilien umfassend wenigstens ein anionisches Tensid in einem Anteil von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, wenigstens ein nichtionisches Tensid in einem Anteil von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% sowie wenigstens eine Cellulase.
2. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin Zitronensäure umfasst.
3. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an anionischem Tensid im Bereich von 1 Gew.-% bis 9 Gew.-%, besonders von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 7 Gew.-% beträgt.
4. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an nichtionischem Tensid im Bereich von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders von 1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% beträgt.
5. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Zitronensäure im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 2,0 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 0,9 Gew.-%, besonders von 0,1 Gew.-% bis 0,4 Gew.-% liegt.
6. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Cellulase im Bereich von 0,02 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere von 0,03 Gew.-% bis 3 Gew.-% besonders von 0,04 Gew.-% bis 1 Gew.-% liegt.
7. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulase mindestens eine aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältliche 20K-Cellulase oder eine solche Cellulase, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist.

8. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine weitere Cellulase enthält, die von der Cellulase gemäß Anspruch 7 verschieden ist.
9. Flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der pH Wert im Bereich von 7,5 bis 9,0 liegt (20°C).
10. Verwendung eines flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Waschen, Reinigen und/oder Vorbehandeln von Textilien.
11. Verfahren zur Behandlung von Textilien, in dem in mindestens einem der Verfahrensschritte mindestens ein Textil mit einem Behandlungsmittel, enthaltend ein flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel der Ansprüche 1 bis 9, in Kontakt gebracht wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/079146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D1/83 C11D3/386
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.
X	DE 102 02 390 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25 September 2003 (2003-09-25) paragraph [0169]; claims; examples -----	1-11
X	EP 0 352 244 A2 (NOVO NORDISK AS [DK]; BEROL NOBEL NACKA AB [SE]) 24 January 1990 (1990-01-24) claims; examples -----	1-6,9-11
X	US 2006/205628 A1 (DEINHAMMER RANDALL [US] ET AL) 14 September 2006 (2006-09-14) paragraphs [0013], [0055], [0056], [0058]; claims; example 11 -----	1-6,9-11
X	WO 2013/064356 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 10 May 2013 (2013-05-10) example V4 ----- -/-	1-4,9-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

"E" earlier 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

11 February 2016

Date of mailing of the international search report

22/02/2016

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

Pfannenstein, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/079146

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 12 010 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 20 October 1994 (1994-10-20) page 3, lines 21-24,36-49; claims -----	1-6,9-11
A	DE 199 52 457 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 3 May 2001 (2001-05-03) page 4, lines 14-24; claims pages 23-25 -----	1-11
A	DE 27 09 476 A1 (PROCTER & GAMBLE EUROP) 15 September 1977 (1977-09-15) cited in the application page 8; claims -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/079146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10202390	A1	25-09-2003	DE 10202390 A1 25-09-2003
		EP 1468069 A1 20-10-2004	
		JP 2005515297 A 26-05-2005	
		US 2005020472 A1 27-01-2005	
		WO 03062363 A1 31-07-2003	
EP 0352244	A2	24-01-1990	EP 0352244 A2 24-01-1990
		JP H0241398 A 09-02-1990	
US 2006205628	A1	14-09-2006	CN 1751116 A 22-03-2006
		EP 1597344 A2 23-11-2005	
		EP 1923455 A2 21-05-2008	
		JP 2006517989 A 03-08-2006	
		US 2006205628 A1 14-09-2006	
		WO 2004074419 A2 02-09-2004	
WO 2013064356	A1	10-05-2013	EP 2773735 A1 10-09-2014
		US 2014243253 A1 28-08-2014	
		WO 2013064356 A1 10-05-2013	
DE 4312010	A1	20-10-1994	AT 161284 T 15-01-1998
		DE 4312010 A1 20-10-1994	
		EP 0694060 A1 31-01-1996	
		ES 2110744 T3 16-02-1998	
		JP H08508775 A 17-09-1996	
		WO 9424258 A1 27-10-1994	
DE 19952457	A1	03-05-2001	AR 026261 A1 05-02-2003
		AT 263229 T 15-04-2004	
		AU 7789400 A 14-05-2001	
		CA 2324767 A1 29-04-2001	
		DE 19952457 A1 03-05-2001	
		DK 1224254 T3 26-07-2004	
		EP 1224254 A1 24-07-2002	
		ES 2218229 T3 16-11-2004	
		JP 2003514069 A 15-04-2003	
		PL 354454 A1 12-01-2004	
		TN SN00208 A1 03-04-2003	
		WO 0132817 A1 10-05-2001	
DE 2709476	A1	15-09-1977	AT 383364 B 25-06-1987
		CH 627780 A5 29-01-1982	
		DE 2709476 A1 15-09-1977	
		FR 2343805 A1 07-10-1977	
		IT 1106254 B 11-11-1985	
		JP S609080 B2 07-03-1985	
		JP S52128904 A 28-10-1977	
		NL 7702464 A 12-09-1977	
		US 4111855 A 05-09-1978	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D1/83 C11D3/386
 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

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 102 02 390 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 25. September 2003 (2003-09-25) Absatz [0169]; Ansprüche; Beispiele -----	1-11
X	EP 0 352 244 A2 (NOVO NORDISK AS [DK]; BEROL NOBEL NACKA AB [SE]) 24. Januar 1990 (1990-01-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-6,9-11
X	US 2006/205628 A1 (DEINHAMMER RANDALL [US] ET AL) 14. September 2006 (2006-09-14) Absätze [0013], [0055], [0056], [0058]; Ansprüche; Beispiel 11 -----	1-6,9-11
X	WO 2013/064356 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 10. Mai 2013 (2013-05-10) Beispiel V4 ----- -/-	1-4,9-11



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

11. Februar 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/02/2016

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

Pfannenstein, Heide

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 12 010 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 20. Oktober 1994 (1994-10-20) Seite 3, Zeilen 21-24,36-49; Ansprüche -----	1-6,9-11
A	DE 199 52 457 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Seite 4, Zeilen 14-24; Ansprüche Seiten 23-25 -----	1-11
A	DE 27 09 476 A1 (PROCTER & GAMBLE EUROP) 15. September 1977 (1977-09-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 8; Ansprüche -----	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/079146

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10202390 A1	25-09-2003	DE 10202390 A1	25-09-2003
		EP 1468069 A1	20-10-2004
		JP 2005515297 A	26-05-2005
		US 2005020472 A1	27-01-2005
		WO 03062363 A1	31-07-2003
EP 0352244 A2	24-01-1990	EP 0352244 A2	24-01-1990
		JP H0241398 A	09-02-1990
US 2006205628 A1	14-09-2006	CN 1751116 A	22-03-2006
		EP 1597344 A2	23-11-2005
		EP 1923455 A2	21-05-2008
		JP 2006517989 A	03-08-2006
		US 2006205628 A1	14-09-2006
		WO 2004074419 A2	02-09-2004
WO 2013064356 A1	10-05-2013	EP 2773735 A1	10-09-2014
		US 2014243253 A1	28-08-2014
		WO 2013064356 A1	10-05-2013
DE 4312010 A1	20-10-1994	AT 161284 T	15-01-1998
		DE 4312010 A1	20-10-1994
		EP 0694060 A1	31-01-1996
		ES 2110744 T3	16-02-1998
		JP H08508775 A	17-09-1996
		WO 9424258 A1	27-10-1994
DE 19952457 A1	03-05-2001	AR 026261 A1	05-02-2003
		AT 263229 T	15-04-2004
		AU 7789400 A	14-05-2001
		CA 2324767 A1	29-04-2001
		DE 19952457 A1	03-05-2001
		DK 1224254 T3	26-07-2004
		EP 1224254 A1	24-07-2002
		ES 2218229 T3	16-11-2004
		JP 2003514069 A	15-04-2003
		PL 354454 A1	12-01-2004
		TN SN00208 A1	03-04-2003
		WO 0132817 A1	10-05-2001
DE 2709476 A1	15-09-1977	AT 383364 B	25-06-1987
		CH 627780 A5	29-01-1982
		DE 2709476 A1	15-09-1977
		FR 2343805 A1	07-10-1977
		IT 1106254 B	11-11-1985
		JP S609080 B2	07-03-1985
		JP S52128904 A	28-10-1977
		NL 7702464 A	12-09-1977
		US 4111855 A	05-09-1978