

(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  
14. September 2017 (14.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/153564 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 1/83 (2006.01) C11D 1/29 (2006.01)  
C11D 1/94 (2006.01) C11D 1/75 (2006.01)  
C11D 11/00 (2006.01) C11D 1/90 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/055648

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. März 2017 (10.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2016 204 062.6 11. März 2016 (11.03.2016) DE

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

(72) Erfinder: BUISKER, Detlef; Drosselstraße 6, 45134  
Essen (DE). SCHMELING, Marianne; Baumweg 16,  
41352 Korschenbroich (DE). ZIPFEL, Johannes; Paul-  
Gerhardt-Strasse 2, 40593 Düsseldorf (DE).

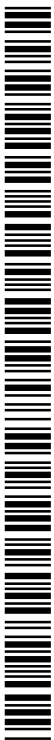
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)



WO 2017/153564 A1

(54) Title: CLEANING AGENTS CONTAINING AMINE OXIDE

(54) Bezeichnung : AMINOXID-HALTIGE REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to the use of a particular surfactant mixture for improving the cleaning power of a cleaning agent as defined herein. The invention further relates to corresponding cleaning agents containing a surfactant mixture of said type, the use of a cleaning agent of said type for cleaning solid surfaces, and a method for cleaning hard surfaces using the described cleaning agent.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer speziellen Tensidmischung zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels wie hierin definiert. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch entsprechende Reinigungsmittel, die eine solche Tensidmischung enthalten, die Verwendung eines solchen Reinigungsmittels zum Reinigen von festen Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, unter Verwendung des beschriebenen Reinigungsmittels.

## Aminoxid-haltige Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer speziellen Tensidmischung zur Verbesserung der Reinigungsleistung eines Reinigungsmittels wie hierin definiert. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch entsprechende Reinigungsmittel, die eine solche Tensidmischung enthalten, die Verwendung eines solchen Reinigungsmittels zum Reinigen von festen Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, unter Verwendung des beschriebenen Reinigungsmittels.

Das wichtigste Kriterium beim Geschirrspülen ist die Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen, welche in Form von Lebensmittelresten eingebracht werden. Insbesondere besteht generell Bedarf an Geschirrspülmitteln mit gesteigerter Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen. Eine nicht zufrieden stellende Reinigungsleistung an solchen Anschmutzungen führt beim Verbraucher zu Unzufriedenheit. Auf der anderen Seite besteht ein hoher Bedarf an flüssigen Reinigungsmitteln, insbesondere Handgeschirrspülmitteln, da diese einfacher anzuwenden und zu dosieren sind als feste Mittel. Herkömmliche flüssige Reinigungsmittel weisen oftmals unbefriedigende Reinigungsleistungen an verschiedensten Anschmutzungen auf. Daher besteht ein allgemeiner Bedarf nach Reinigungsmitteln, insbesondere Geschirrspülmitteln, die eine verbesserte Reinigungsleistung/Spüleleistung zeigen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, Tensidkombinationen zu identifizieren, mittels derer Verwendung die Reinigungsleistung von Reinigungsmitteln, insbesondere Handgeschirrspülmitteln, verbessert werden kann.

Diese der vorliegenden Anmeldung zugrunde liegende Aufgabe wird nun dadurch gelöst, dass Reinigungsmitteln, die eine Tensidmischung enthalten, die mindestens ein Aminoxid und mindestens ein Ethersulfat sowie optional auch mindestens ein Betain umfasst, eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass solche Tensidkombinationen auch bei niedrigen Gesamttensidgehalten noch eine gute Spüleleistung aufweisen.

In einem ersten Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung daher auf ein Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine Tensidmischung, wobei die Tensidmischung umfasst:

- (i) mindestens ein Aminoxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,8 bis 7,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels; und
- (ii) mindestens ein Ethersulfat, vorzugsweise in einer Menge von 3,0 bis 30,0 Gew.-%, noch bevorzugter 4,0 bis 25,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

In verschiedenen Ausführungsformen enthält das Mittel zusätzlich (iii) mindestens ein Betain, vorzugsweise in einer Menge von 0,9 bis 15,0 Gew.-%, noch bevorzugter 1,5 bis 12,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

In einem weiteren Aspekt richtet sich die vorliegende Erfindung ferner auf die Verwendung eines wie hierin beschriebenen Reinigungsmittels, vorzugsweise Geschirrspülmittels, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittels, zum Reinigen von festen Oberflächen, sowie auf ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein wie hierin beschriebenes Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, angewendet wird.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung der hierin beschriebenen Tensidkombinationen zur Verbesserung der Spüleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Mischung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

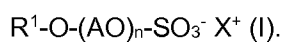
Unter einem Reinigungsmittel sind erfindungsgemäß alle Mittel zu verstehen, die sich zum Reinigen von festen Oberflächen eignen, wie zum Beispiel Geschirrspülmittel, insbesondere Handgeschirrspülmittel. Weitere geeignete Inhaltsstoffe werden weiter unten im Detail beschrieben.

Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes

Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Numerische Bereiche, die in dem Format „von x bis y“ angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

Das erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthält mindestens ein Aminoxid. Prinzipiell sind diesbezüglich alle im Stand der Technik für diese Zwecke etablierten Aminoxide, also Verbindungen, die die Formel  $R^1R^2R^3NO$  aufweisen, worin jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig von den anderen eine gegebenenfalls substituierte, beispielsweise Hydroxy-substituierte,  $C_1$ - $C_{30}$  Kohlenwasserstoffkette ist, einsetzbar. Besonders bevorzugt eingesetzte Aminoxide sind solche in denen  $R^1$   $C_{12}$ - $C_{18}$  Alkyl und  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig  $C_1$ - $C_4$  Alkyl sind, insbesondere  $C_{12}$ - $C_{18}$  Alkyldimethylaminoxide. Beispielhafte Vertreter geeigneter Aminoxide sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid.  $C_{12}$ - $C_{18}$  Alkyldimethylaminoxide bzw. Mischungen, die auch  $C_{16}$  und  $C_{18}$ -Alkyldimethylaminoxide enthalten, sind gegenüber  $C_{12}$ - $C_{14}$  Alkyldimethylaminoxiden bevorzugt. In gleicher Art und Weise sind generell Aminoxide in denen  $R^1$  auch  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Reste umfasst gegenüber solchen, in denen  $R^1$  nur  $C_{12-14}$  Reste umfasst, bevorzugt. In verschiedenen Ausführungsformen enthalten die eingesetzten Aminoxide daher mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 40 Gew.-%, am bevorzugtesten mindestens 50 Gew.-%, 60 Gew.-%, 70 Gew.-% oder 80 Gew.-%  $C_{16-18}$  Aminoxide bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminoxide. In solchen Ausführungsformen kann der Rest der Aminoxide aus  $C_{12-14}$  Aminoxiden bestehen. Es hat sich gezeigt, dass solche langkettigen Aminoxide den kürzerkettigen im Hinblick auf die Reinigungsleistung, insbesondere in der beschriebenen Tensidkombination, überlegen sind.

Die Reinigungsmittel der Erfindung enthalten ferner mindestens ein anionisches Tensid aus der Gruppe der Ethersulfate. Bevorzugte Ethersulfate sind solche der Formel (I)

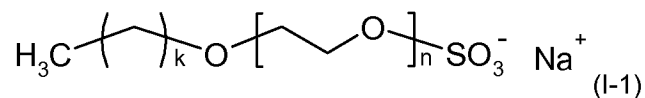


In dieser Formel (I) steht  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, substituierten oder unsubstituierten Alkylrest, vorzugsweise für einen linearen, unsubstituierten Alkylrest, besonders bevorzugt für einen Fettalkoholrest. Bevorzugte Reste  $R^1$  sind ausgewählt aus Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl-, Octadecyl-, Nonadecyl-, Eicosylresten und deren Mischungen, wobei die Vertreter mit gerader Anzahl an C-Atomen bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Reste  $R^1$  sind abgeleitet von  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkoholen, beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder von  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkoholen. X steht

für ein einwertiges Kation oder den n-ten Teil eines n-wertigen Kations, bevorzugt sind dabei die Alkalimetallionen und darunter  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$ , wobei  $\text{Na}^+$  äußerst bevorzugt ist. Weitere Kationen  $\text{X}^+$  können ausgewählt sein aus  $\text{NH}_4^+$ ,  $\frac{1}{2} \text{Zn}^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ ,  $\frac{1}{2} \text{Mn}^{2+}$ , und deren Mischungen.

AO steht für eine Ethylenoxid- (EO) oder Propylenoxid- (PO) Gruppierung, vorzugsweise für eine Ethylenoxidgruppierung. Der Index n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt steht n für die Zahlen 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8.

Bevorzugt sind Fettalkoholethersulfate der Formel I-1



mit  $k = 11$  bis  $19$ ,  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$  oder  $8$ . Besonders bevorzugte Vertreter sind  $\text{Na-C}_{12-14}$  Fettalkoholethersulfate mit 2 EO ( $k = 11-13$ ,  $n = 2$  in Formel II-1).

In bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mittel der Erfindung schließlich auch mindestens ein Betain. Geeignete Betaine sind solche der Formel  $(\text{R}^{\text{iii}})(\text{R}^{\text{iv}})(\text{R}^{\text{v}})\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ , in der  $\text{R}^{\text{iii}}$  einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen, wie beispielsweise O, S, NH, C(O), C(O)NH oder C(O)O, unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^{\text{iv}}$  sowie  $\text{R}^{\text{v}}$  gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten. Besonders bevorzugt sind  $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und  $\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$ -Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain.

Obwohl nicht bevorzugt, können in den Mitteln der Erfindung zusätzlich zu den oben genannten weitere Tensid eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Tenside aus den Gruppen der Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Alkylestersulfonate, sekundären Alkansulfonate, Fettalkoholalkoxylate, Alkylglykoside, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäurealkanolamide, Hydroxymischether, Sorbitanfettsäureester, Polyhydroxyfettsäureamide und alkoxylierte Alkohole. Derartige Tenside sind im Stand der Technik bekannt.

In verschiedenen Ausführungsformen beträgt die Gesamtmenge der Tenside, d.h. der Tensidmischung, bezogen auf das Gewicht des Mittels 4 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 32 Gew.-%.

In einer Ausführungsform sind die Reinigungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung flüssig und enthalten Wasser als Hauptlösungsmittel, d.h. es handelt sich um wässrige Reinigungsmittel. Der

Wassergehalt des erfindungsgemäßen wässrigen Mittels beträgt üblicherweise 15 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 90 Gew.-%. In verschiedenen Ausführungsformen beträgt der Wassergehalt mehr als 5 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mehr als 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Reinigungsmittel.

Daneben können dem Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykoether, sofern sie im angegebenen Konzentrationsbereich mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglycol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykoethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykoethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykoethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel.

Das eine oder die mehreren nichtwässrigen Lösungsmittel ist/sind üblicherweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

Die hierin beschriebenen Mittel können in verschiedenen Ausführungsformen ferner mindestens ein Enzym, vorzugsweise eine Protease enthalten. Die eingesetzten Proteasen sind vorzugsweise alkalische Serin-Proteasen. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen, das heißt, sie hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen und bewirken dadurch den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich.

Bei den erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Proteasen handelt es sich vorzugsweise um eine Serin-Protease, insbesondere um eine Subtilase, besonders bevorzugt um ein Subtilisin. Das Subtilisin kann dabei ein Wildtypenzym oder eine Subtilisin-Variante sein, wobei das Wildtypenzym bzw. das Ausgangsenzym der Variante vorzugsweise aus einer der folgenden ausgewählt ist:

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus amyloliquefaciens* (BPN'),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus licheniformis* (Subtilisin Carlsberg),
- der Alkalischen Protease PB92,
- Subtilisin 147 und/oder 309 (Savinase)
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus*, vorzugsweise aus *Bacillus lentus* (DSM 5483),
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus alcalophilus* (DSM 11233),

- der Alkalischen Protease aus *Bacillus gibsonii* (DSM 14391) oder einer hierzu mindestens zu 70% identischen Alkalischen Protease,
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14390) oder einer hierzu mindestens zu 98,5% identischen Alkalischen Protease, und
- der Alkalischen Protease aus *Bacillus* sp. (DSM 14392) oder einer hierzu mindestens zu 98,1 % identischen Alkalischen Protease.

Beispiele für die in den hierin beschriebenen Mitteln einsetzbaren Proteasen sind Subtilisin 309 oder funktionale Fragmente/Varianten davon und Varianten der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* oder Varianten davon. Subtilisin 309 wird unter dem Handelsnamen Savinase® von der Firma Novozymes A/S, Bagsvaerd, Dänemark vertrieben. Von dem Subtilisin 309 aus *Bacillus lentus* sind unter den Handelsnamen Blaze® und Ovozyme® von der Firma Novozymes optimierte Enzymvarianten erhältlich, die eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung darstellen. Von der Alkalischen Protease aus *Bacillus lentus* DSM 5483 leiten sich beispielsweise die unter der Bezeichnung BLAP® geführten Protease-Varianten ab. Bevorzugt sind hier insbesondere solche Protease-Varianten, die gegenüber dem BLAP wt (Wildtyp) Enzym, in der Zählung gemäß BLAP wt, mindestens eine Mutation an R99 aufweisen, insbesondere R99E oder R99D, insbesondere bevorzugt ist R99E, sowie optional zusätzlich mindestens eine oder zwei, vorzugsweise alle drei der Aminosäuresubstitutionen S3T, V4I und V199I aufweist, insbesondere bevorzugt sind die BLAP-Varianten, wie sie in SeqID No 4 oder 5 der WO2014/177430 beschrieben sind.

In den hierin beschriebenen Reinigungsmitteln können die einzusetzenden Enzyme ferner zusammen mit Begleitstoffen, etwa aus der Fermentation, konfektioniert sein. In flüssigen Formulierungen werden die Enzyme bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

Die Proteasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform 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.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können neben der mindestens einen Protease ein oder mehrere weitere Enzyme enthalten, insbesondere aus folgender Gruppe: Amylasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Lipasen und Oxidoreduktasen.

Bei der/den Amylase(n) handelt es sich vorzugsweise um eine  $\alpha$ -Amylase. Bei der Hemicellulase handelt es sich vorzugsweise um eine  $\beta$ -Glucanase, eine Pektinase, eine Pullulanase und/oder eine Mannanase. Bei der Cellulase handelt es sich vorzugsweise um ein Cellulase-Gemisch oder eine Einkomponenten-Cellulase, vorzugsweise bzw. überwiegend um eine Endoglucanase und/oder eine Cellobiohydrolase. Bei der Oxidoreduktase handelt es sich vorzugsweise um eine Oxidase, insbesondere eine Cholin-Oxidase, oder um eine Perhydrolase. Die genannten Enzyme können alle wie oben für die Proteasen beschrieben konfektioniert sein.

In erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln, die in einer Ausführungsform in überwiegend flüssiger, pastöser oder Gelform vorliegen, ist das mindestens ein Enzym, vorzugsweise die mindestens eine Protease in einer Menge von 0,01 – 1,6 Gew.-%, vorzugsweise 0,08 – 1,2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels, in diesem enthalten.

In verschiedenen Ausführungsformen können das Enzym/die Enzyme mit Enzymstabilisatoren in einer Enzymzusammensetzung vorformuliert vorliegen. Das Enzym-Protein bildet dabei üblicherweise nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts der Enzym-Zubereitung. Bevorzugt eingesetzte Enzymzubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins. In solchen Zusammensetzungen kann ein Enzymstabilisator in einer Menge von 0,05-35 Gew.-%, vorzugsweise 0,05-10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, in der Enzymzusammensetzung enthalten sein. Diese Enzymzusammensetzung kann dann in erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzt werden und zwar in Mengen, die zu den oben angegebenen Endkonzentrationen im Reinigungsmittel führen. Geeignete Enzymstabilisatoren sind im Stand der Technik bekannt. In verschiedenen Ausführungsformen kann das erfindungsgemäße Mittel dementsprechend zusätzlich einen oder mehrere Enzymstabilisatoren aufweisen.

Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren (Bicinchoninsäure; 2,2'-Bichinoly-4,4'-dicarbonsäure) oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden. Die Bestimmung der Aktivproteinkonzentration erfolgt diesbezüglich über eine Titration der aktiven Zentren unter Verwendung eines geeigneten irreversiblen Inhibitors (für Proteasen beispielsweise Phenylmethylsulfonylfluorid (PMSF)) und Bestimmung der Restaktivität (vgl. M. Bender et al., J. Am. Chem. Soc. 88, 24 (1966), S. 5890-5913).

Neben den bisher genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Reinigungsmittels weiter verbessern. Hierzu zählen beispielsweise Additive zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, sowie weitere in Reinigungsmitteln übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, etwa UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel, Bitterstoffe, organische Salze, Desinfektionsmittel, strukturgebende Polymere, Entschäumer, verkapselte Inhaltsstoffe (z.B. verkapseltes Parfüm), pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder pflegende Additive.

Zur weiteren Verbesserung des Ablauf- und/oder Trocknungsverhaltens kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Additive aus der Gruppe der Polymere und der Buildersubstanzen (Builder) enthalten, üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-%, beispielsweise 1 Gew.-%.

Polymere Verdickungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die als Polyelektrolyte verdickend wirkenden Polycarboxylate, vorzugsweise Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, insbesondere Acrylsäure-Copolymere wie Acrylsäure-Methacrylsäure-Copolymere, und die Polysaccharide, insbesondere Heteropolysaccharide, sowie andere übliche verdickende Polymere.

Geeignete Polysaccharide bzw. Heteropolysaccharide sind die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Tragacant, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methyl-cellulose oder Celluloseacetat.

Als polymere Verdickungsmittel geeignete Acrylsäure-Polymere sind beispielsweise hochmolekulare mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzte Homopolymere der Acrylsäure (INCI Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden.

Besonders geeignete polymere Verdickungsmittel sind aber folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (CAS 25852-37-3) gehören; (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C<sub>1-4</sub>-Alkanolen gebildeten, Ester (INCI Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören.

Der Gehalt an polymerem Verdickungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 6 Gew.-%, insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-% und äußerst bevorzugt zwischen 1,5 und 4 Gew.-%, beispielsweise zwischen 2 und 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Zur Stabilisierung des erfindungsgemäßen Mittels, insbesondere bei hohem Tensidgehalt, können ein oder mehrere Dicarbonsäuren und/oder deren Salze zugesetzt werden, insbesondere eine Zusammensetzung aus Na-Salzen der Adipin-, Bernstein- und Glutarsäure, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Sokalan® DSC erhältlich ist. Der Einsatz erfolgt hierbei vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, insbesondere 1,3 bis 6 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Kann jedoch auf deren Einsatz verzichtet werden, so ist das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise frei von Dicarbonsäure(salze)n.

Daneben können noch ein oder mehrere weitere – insbesondere in Handgeschirrspülmitteln und Reinigungsmitteln für harte Oberflächen – übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, insbesondere UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmittel (INCI Opacifying Agents; beispielsweise Glykoldistearat, z.B. Cutina® AGS der Fa. Cognis, bzw. dieses enthaltende Mischungen, z.B. die Euperlane® der Fa. Cognis), Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmittel (z.B. das technische auch als Bronopol bezeichnete 2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol (CAS 52-51-7), das beispielsweise als Myacide® BT oder als Boots Bronopol BT von der Firma Boots gewerblich erhältlich ist), organische Salze, Desinfektionsmittel, Enzyme, pH-Stellmittel sowie Hautgefühl-verbessernde oder hautpflegende Additive (z.B. dermatologisch wirksame Substanzen wie Vitamin A, Vitamin B2,

Vitamin B12, Vitamin C, Vitamin E, D-Panthenol, Sericerin, Collagen-Partial-Hydrolysat, verschiedene pflanzliche Protein-Partial-Hydrolysate, Proteinhydrolysat-Fettsäure-Kondensate, Liposome, Cholesterin, pflanzliche und tierische Öle wie z.B. Lecithin, Sojaöl, usw., Pflanzenextrakte wie z.B. Aloe Vera, Azulen, Hamamelisextrakte, Algenextrakte, usw., Allantoin, A.H.A.-Komplexe, Glycerin, Harnstoff, quaternisierte Hydroxyethylcellulose), in Mengen von üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-% enthalten sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Reinigungsmittels.

Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Mittel kann mittels üblicher pH-Regulatoren, beispielsweise Säuren wie Mineralsäuren oder Citronensäure und/oder Alkalien wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eingestellt werden, wobei – insbesondere bei gewünschter Handverträglichkeit – ein Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 5 bis 8, insbesondere 5,5 bis 7,5, bevorzugt ist.

Zur Einstellung und/oder Stabilisierung des pH-Werts kann das erfindungsgemäße Mittel ein oder mehrere Puffer-Substanzen (INCI Buffering Agents) enthalten, üblicherweise in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beispielsweise 0,2 Gew.-%. Bevorzugt sind Puffer-Substanzen, die zugleich Komplexbildner oder sogar Chelatbildner (Chelatoren, INCI Chelating Agents) sind. Besonders bevorzugte Puffer-Substanzen sind die Citronensäure bzw. die Citrate, insbesondere die Natrium- und Kaliumcitrate, beispielsweise Trinatriumcitrat·2 H<sub>2</sub>O und Trikaliumcitrat·H<sub>2</sub>O.

Das erfindungsgemäße Mittel lässt sich zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere zur manuellen Reinigung von Geschirr verwenden.

Die Herstellung des Reinigungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein hierin beschriebenes Mittel angewendet wird.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung eines hierin beschriebenen Mittels zur Reinigung von harten Oberflächen.

Noch ein weiterer Erfindungsgegenstand ist die Verwendung der hierin beschriebenen Tensidkombinationen zur Verbesserung der Spülleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.

Alle Sachverhalte, Gegenstände und Ausführungsformen, die für hierin beschriebene Mittel beschrieben sind, sind auch auf die vorstehend genannten Verfahren und Verwendungen anwendbar. Daher wird an dieser Stelle ausdrücklich auf die Offenbarung an entsprechender Stelle verwiesen mit dem Hinweis, dass diese Offenbarung auch für die vorstehenden beschriebenen Verfahren und Verwendungen gilt.

## Beispiele

**Beispiel 1: Rezepturen**

## Referenzrezeptur 1 (V1)

7,5 % FAEOS

4,6 % Betain

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

## Erfindungsgemäße Rezeptur 1 (E1)

7,5 % FAEOS

4,6 % C<sub>12-14</sub> Aminoxid

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

## Erfindungsgemäße Rezeptur 2 (E2)

7,5 % FAEOS

4,6 % C<sub>12-18</sub> Aminoxid

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

## Erfindungsgemäße Rezeptur 3 (E3)

7,5 % FAEOS

2,8 % Betain

1,8 % C<sub>12-18</sub> Aminoxid

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

## Erfindungsgemäße Rezeptur 4 (E4)

7,5 % FAEOS

2,8 % Betain

1,8 % C<sub>12-14</sub> Aminoxid

ad 100 % Parfüm, Farbe, Konservierungsmittel, Wasser

Alle Angaben sind Gew.-% Aktivsubstanz bezogen auf das Gesamtgewicht.

**Beispiel 2: Spülleistung**

	<b>Spülleistung</b>
V1	97%
E1	102%
E2	145%
E3	114%
E4	102%

Die Bestimmung der Spülleistung erfolgte durch IKW-Tellertest. Ersichtlich wird, dass die Kombination von Ethersulfaten mit C<sub>12-18</sub> Aminoxiden die besten Ergebnisse liefert. Ersatz eines Teils des Aminoxids durch Betain führt zu einer Verschlechterung der Spülleistung. Ebenfalls deutlich schlechter ist die Spülleistung, wenn anstellen von C<sub>12-18</sub> Aminoxiden, C<sub>12-14</sub> Aminoxide verwendet werden. Als Referenz dient eine Kombination von Ethersulfaten und Betainen.

## Patentansprüche

1. Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, enthaltend eine Tensidmischung, wobei die Tensidmischung umfasst:
  - (i) mindestens ein Aminoxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,8 bis 7,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels; und
  - (ii) mindestens ein Ethersulfat, vorzugsweise in einer Menge von 3,0 bis 30,0 Gew.-%, noch bevorzugter 4,0 bis 25,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.
2. Das Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Aminoxid ein C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> Alkyldimethylaminoxid ist.
3. Das Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel ferner (iii) mindestens ein Betain, vorzugsweise in einer Menge von 0,9 bis 15,0 Gew.-%, noch bevorzugter 1,5 bis 12,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthält.
4. Das Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischung bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels in einer Menge von 4 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, noch bevorzugter 8 bis 15 Gew.-%, am bevorzugtesten 10 bis 12 Gew.-% in diesem enthalten ist.
5. Das Reinigungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungsmittel mindestens einen zusätzlichen Inhaltsstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus weiteren Tensiden, Additiven zur Verbesserung des Ablauf- und Trocknungsverhaltens, zur Einstellung der Viskosität und/oder zur Stabilisierung, UV-Stabilisatoren, Parfüm, Perlglanzmitteln, Farbstoffen, Korrosionsinhibitoren, Konservierungsmitteln, Bitterstoffen, organischen Salzen, Desinfektionsmitteln, strukturgebenden Polymeren, Entschäumern, verkapselten Inhaltsstoffen, pH-Stellmitteln sowie Hautgefühl-verbessernden oder pflegenden Additiven enthält.
6. Verwendung eines Reinigungsmittels nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Reinigen von festen Oberflächen, vorzugsweise als Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt als Handgeschirrspülmittel.
7. Verfahren zur Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Verfahrensschritt ein Reinigungsmittel, vorzugsweise Geschirrspülmittel, besonders bevorzugt Handgeschirrspülmittel, nach einem der Ansprüche 1 bis 5 angewendet wird.

8. Verwendung einer Tensidmischung umfassend:
  - (i) mindestens ein Aminoxid, vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, noch bevorzugter 0,8 bis 7,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels; und
  - (ii) mindestens ein Ethersulfat, vorzugsweise in einer Menge von 3,0 bis 30,0 Gew.-%, noch bevorzugter 4,0 bis 25,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels; zur Verbesserung der Spüleistung eines Geschirrspülmittels, vorzugsweise Handgeschirrspülmittels.
  
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischung ferner (iii) mindestens ein Betain, vorzugsweise in einer Menge von 0,9 bis 15,0 Gew.-%, noch bevorzugter 1,5 bis 12,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/055648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C11D1/83 C11D1/94 C11D11/00  
 ADD. C11D1/29 C11D1/75 C11D1/90

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	WO 2015/011062 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 29 January 2015 (2015-01-29) page 1, paragraphs 3, 4 examples; tables 1, 3 -----	1-5
X	EP 0 854 182 A2 (ROBERT MCBRIDE LTD [GB]) 22 July 1998 (1998-07-22) page 2, lines 15-21, 40-44 examples B-D -----	1-9
X	WO 95/10585 A1 (STEPAN CO [US]) 20 April 1995 (1995-04-20) page 3, lines 2-5 examples 7, 11 (Formulations 19, 29, 31, 32) -----	1-9
	-/--	

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  15 May 2017	Date of mailing of the international search report  26/05/2017
------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Bertran Nadal, Josep
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/055648

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 853 743 A (GAMBOGI JOAN E [US] ET AL) 29 December 1998 (1998-12-29) column 1, lines 6-10 page 2, lines 46-48 example 1 claims	1-9
X	----- EP 2 420 558 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22 February 2012 (2012-02-22) paragraphs [0001], [0005] examples	1-9
X	----- WO 00/46331 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 10 August 2000 (2000-08-10) page 1, lines 13-18 page 2, lines 27-34 examples	1-9
X	----- WO 94/14947 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 7 July 1994 (1994-07-07) page 1, lines 22-28 examples 1-3, 5-7	1-9
X	----- WO 95/20027 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 27 July 1995 (1995-07-27) page 2, lines 15-26 page 3, lines 3-30 examples claims	1-9
	-----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/055648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2015011062	A1	29-01-2015	DE 102013214472 A1	29-01-2015
			EP 3024917 A1	01-06-2016
			KR 20160034969 A	30-03-2016
			US 2016186095 A1	30-06-2016
			WO 2015011062 A1	29-01-2015
-----				
EP 0854182	A2	22-07-1998	EP 0854182 A2	22-07-1998
			GB 2321253 A	22-07-1998
-----				
WO 9510585	A1	20-04-1995	AU 7974994 A	04-05-1995
			CN 1137286 A	04-12-1996
			DE 69423225 D1	06-04-2000
			DE 69423225 T2	21-06-2000
			EP 0723576 A1	31-07-1996
			ES 2142958 T3	01-05-2000
			JP 2710468 B2	10-02-1998
			JP H09505088 A	20-05-1997
			US 5616781 A	01-04-1997
			US 5637758 A	10-06-1997
			WO 9510585 A1	20-04-1995
-----				
US 5853743	A	29-12-1998	CA 2244530 A1	05-02-1999
			US 5853743 A	29-12-1998
-----				
EP 2420558	A1	22-02-2012	AR 082717 A1	26-12-2012
			CA 2806329 A1	23-02-2012
			EP 2420558 A1	22-02-2012
			JP 5727612 B2	03-06-2015
			JP 2013537580 A	03-10-2013
			RU 2013101986 A	27-09-2014
			US 2012046214 A1	23-02-2012
			WO 2012024076 A1	23-02-2012
-----				
WO 0046331	A1	10-08-2000	AR 017744 A1	12-09-2001
			AU 2874300 A	25-08-2000
			AU 2874400 A	25-08-2000
			AU 2874600 A	25-08-2000
			AU 3225400 A	25-08-2000
			BR 0008066 A	06-11-2001
			CA 2360654 A1	10-08-2000
			CN 1345364 A	17-04-2002
			CZ 20012872 A3	17-07-2002
			EP 1151070 A1	07-11-2001
			EP 1151073 A1	07-11-2001
			EP 1151074 A1	07-11-2001
			EP 1151075 A1	07-11-2001
			JP 4107633 B2	25-06-2008
			JP 2002536497 A	29-10-2002
			JP 2002536498 A	29-10-2002
			JP 2002536499 A	29-10-2002
			JP 2002536500 A	29-10-2002
			KR 20010089638 A	06-10-2001
			TR 200102231 T2	21-12-2001
			WO 0046331 A1	10-08-2000
			WO 0046333 A1	10-08-2000
			WO 0046334 A1	10-08-2000
			WO 0046335 A1	10-08-2000
-----				

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/055648

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9414947	A1	07-07-1994	AU 5853294 A	19-07-1994
			BR 9307795 A	21-11-1995
			CN 1090321 A	03-08-1994
			MA 23073 A1	01-07-1994
			WO 9414947 A1	07-07-1994
-----				
WO 9520027	A1	27-07-1995	AT 178934 T	15-04-1999
			DE 69509068 D1	20-05-1999
			DE 69509068 T2	18-11-1999
			EP 0741772 A1	13-11-1996
			ES 2132631 T3	16-08-1999
			JP H09508166 A	19-08-1997
			US 5698505 A	16-12-1997
			WO 9520027 A1	27-07-1995
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES			
INV.	C11D1/83	C11D1/94	C11D11/00
ADD.	C11D1/29	C11D1/75	C11D1/90
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	WO 2015/011062 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 29. Januar 2015 (2015-01-29) Seite 1, Absätze 3, 4 Beispiele; Tabellen 1, 3 -----	1-5	
X	EP 0 854 182 A2 (ROBERT MCBRIDE LTD [GB]) 22. Juli 1998 (1998-07-22) Seite 2, Zeilen 15-21, 40-44 Beispiele B-D -----	1-9	
X	WO 95/10585 A1 (STEPAN CO [US]) 20. April 1995 (1995-04-20) Seite 3, Zeilen 2-5 Beispiele 7, 11 (Formulations 19, 29, 31, 32) ----- -/-	1-9	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
15. Mai 2017		26/05/2017	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Bertran Nadal, Josep	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 853 743 A (GAMBOGI JOAN E [US] ET AL) 29. Dezember 1998 (1998-12-29) Spalte 1, Zeilen 6-10 Seite 2, Zeilen 46-48 Beispiel 1 Ansprüche	1-9
X	----- EP 2 420 558 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22. Februar 2012 (2012-02-22) Absätze [0001], [0005] Beispiele	1-9
X	----- WO 00/46331 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 10. August 2000 (2000-08-10) Seite 1, Zeilen 13-18 Seite 2, Zeilen 27-34 Beispiele	1-9
X	----- WO 94/14947 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 7. Juli 1994 (1994-07-07) Seite 1, Zeilen 22-28 Beispiele 1-3, 5-7	1-9
X	----- WO 95/20027 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 27. Juli 1995 (1995-07-27) Seite 2, Zeilen 15-26 Seite 3, Zeilen 3-30 Beispiele Ansprüche	1-9
	-----	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/055648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015011062 A1	29-01-2015	DE 102013214472 A1 EP 3024917 A1 KR 20160034969 A US 2016186095 A1 WO 2015011062 A1	29-01-2015 01-06-2016 30-03-2016 30-06-2016 29-01-2015
EP 0854182 A2	22-07-1998	EP 0854182 A2 GB 2321253 A	22-07-1998 22-07-1998
WO 9510585 A1	20-04-1995	AU 7974994 A CN 1137286 A DE 69423225 D1 DE 69423225 T2 EP 0723576 A1 ES 2142958 T3 JP 2710468 B2 JP H09505088 A US 5616781 A US 5637758 A WO 9510585 A1	04-05-1995 04-12-1996 06-04-2000 21-06-2000 31-07-1996 01-05-2000 10-02-1998 20-05-1997 01-04-1997 10-06-1997 20-04-1995
US 5853743 A	29-12-1998	CA 2244530 A1 US 5853743 A	05-02-1999 29-12-1998
EP 2420558 A1	22-02-2012	AR 082717 A1 CA 2806329 A1 EP 2420558 A1 JP 5727612 B2 JP 2013537580 A RU 2013101986 A US 2012046214 A1 WO 2012024076 A1	26-12-2012 23-02-2012 22-02-2012 03-06-2015 03-10-2013 27-09-2014 23-02-2012 23-02-2012
WO 0046331 A1	10-08-2000	AR 017744 A1 AU 2874300 A AU 2874400 A AU 2874600 A AU 3225400 A BR 0008066 A CA 2360654 A1 CN 1345364 A CZ 20012872 A3 EP 1151070 A1 EP 1151073 A1 EP 1151074 A1 EP 1151075 A1 JP 4107633 B2 JP 2002536497 A JP 2002536498 A JP 2002536499 A JP 2002536500 A KR 20010089638 A TR 200102231 T2 WO 0046331 A1 WO 0046333 A1 WO 0046334 A1 WO 0046335 A1	12-09-2001 25-08-2000 25-08-2000 25-08-2000 25-08-2000 06-11-2001 10-08-2000 17-04-2002 17-07-2002 07-11-2001 07-11-2001 07-11-2001 07-11-2001 25-06-2008 29-10-2002 29-10-2002 29-10-2002 29-10-2002 06-10-2001 21-12-2001 10-08-2000 10-08-2000 10-08-2000 10-08-2000

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/055648

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9414947	A1	07-07-1994	AU 5853294 A 19-07-1994
			BR 9307795 A 21-11-1995
			CN 1090321 A 03-08-1994
			MA 23073 A1 01-07-1994
			WO 9414947 A1 07-07-1994
-----			
WO 9520027	A1	27-07-1995	AT 178934 T 15-04-1999
			DE 69509068 D1 20-05-1999
			DE 69509068 T2 18-11-1999
			EP 0741772 A1 13-11-1996
			ES 2132631 T3 16-08-1999
			JP H09508166 A 19-08-1997
			US 5698505 A 16-12-1997
			WO 9520027 A1 27-07-1995
-----			