

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 416 039 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

06.05.2004 Patentblatt 2004/19

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00, C11D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **02024318.4**

(22) Anmeldetag: **02.11.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **DALLI-WERKE**

**WÄSCHE-UND KÖRPERPFLEGE GmbH &
Co.KG.**

52224 Stolberg/Rhld. (DE)

(72) Erfinder:

- **Enders, Bernhard**
52072 Aachen (DE)
- **Fink, Katja**
52499 Baesweiler (DE)

• **Hamacher, Sigrid**

52080 Aachen (DE)

• **Jagmann, Werner**

52146 Würselen (DE)

• **Philippsen-Neu, Elke, Dr.**

50765 Köln (DE)

• **Tillmann, Thomas**

52224 Stolberg (DE)

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner
Patentanwälte**

Braunsberger Feld 29

51429 Bergisch Gladbach (DE)

(54) **Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße in bleichfreien Waschmitteln**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines wasserlöslichen Builders in bleichfreien Waschmitteln, wobei der Builder eine bestimmte Korngrößenverteilung aufweist, bei der Korngrößen von 0,2 mm bis unter 0,4 mm ausgenommen sind, sowie blei-

chefreie Waschmittel, insbesondere Fein- und Colorwaschmittel, die einen wasserlöslichen Builder dieser Korngrößenverteilung enthalten.

EP 1 416 039 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Buildern in bleichfreien Waschmitteln, insbesondere in Fein- und Colorwaschmitteln, wobei der Builder eine bestimmte Korngrößenverteilung aufweist, bei der Korngrößen von 0,2 mm bis unter 0,4 mm ausgenommen sind.

[0002] Builder oder Cobuildersysteme gehören zu den wichtigsten Stoffklassen für den Aufbau von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Sie erfüllen in den Wasch- oder Reinigungsmitteln verschiedene Aufgaben, die unter anderem die Wasserenthärtung, die Verstärkung der Waschwirkung, eine Vergrauungsinhibierung und die Schmutzdispergierung sind. Darüber hinaus sollen die Builder zu der für den Waschprozess notwendigen Alkalität beitragen, ein hohes Aufnahmevermögen für Tenside und/oder andere Waschmittelzusätze zeigen, die Wirksamkeit von Tensiden verbessern, außerdem können sie einen Beitrag zu positiven Eigenschaften von Feststoffprodukten in Pulverform liefern, zum Beispiel Strukturbildung und Kontrolle der Staubproblematik. In manchen Fällen lassen sich die unterschiedlichen Anforderungen mit nur einer Builderkomponente allein nicht erfüllen, so dass in diesen Fällen auf ein System von Buildern und Cobuildern zurückgegriffen wird.

[0003] Frühere wasserlösliche Builder auf Basis von Phosphor und/oder Stickstoff sind aus ökologischen Gründen in die Kritik geraten, woraufhin ein Wandel zu dreidimensional vernetzten, wasserunlöslichen Buildern, z. B. Zeolithen, erfolgte. Bei wasserunlöslichen Buildern tritt jedoch in erhöhtem Maße das Phänomen der unerwünschten Inkrustation auf, die die Mitverwendung von Cobuildern erforderte. Beispielsweise werden heute zusammen mit Zeolithen häufig polymere Polycarboxylate, insbesondere Copolymere auf Basis von (Meth)acrylsäure und Maleinsäure gemeinsam mit Soda eingesetzt. Außerdem werden häufig Komplexbildner verwendet.

[0004] Zeitgleich mit der Entwicklung des Zeolith NaA als Builder wurde vorgeschlagen, ausgewählte wasserlösliche amorphe Natriumsilicatverbindungen als Buildersubstanzen in Wasch- oder Reinigungsmitteln einzusetzen. Beispielfähig können hier die US-Patentschriften 3,912,649, 3,956,467, 3,838,193 und 3,879,527 genannt werden. Hierin sind amorphe Natriumsilicatverbindungen als Buildersubstanzen beschrieben, die durch Sprühtrocknung wässriger Wasserglaslösungen, anschließendes Mahlen und Verdichten unter zusätzlichem Wasserentzug des Mahlgutes hergestellt werden.

[0005] Die EP-A-0 444 415 beschreibt ein Waschmittel mit 0,5 bis 60 Gew.-% eines Gerüststoffes, 5 bis 50 Gew.-% eines Tensides und weiteren üblichen Waschhilfsstoffen, wobei der Gerüststoff ein amorphes wasserarmes Natriumdisilicat mit einem Wassergehalt von 0,3 bis 6 Gew.-% darstellt. Die Herstellung dieser hochentwässerten amorphen Disilicate erfolgt in einem Mehrstufenverfahren, das zunächst die Herstellung eines pulverförmigen amorphen Natriumsilicats mit einem Wassergehalt von 15 bis 23 Gew.-% vorsieht. Dieses Material wird in einem Drehrohrofen mit Rauchgas bei Temperaturen von 250 bis 500°C behandelt. Das aus dem Drehrohrofen austretende Natriumdisilicat wird mit Hilfe eines mechanischen Brechers auf Korngrößen von 0,1 bis 12 mm zerkleinert und anschließend auf Korngrößen von 2 bis 400 µm zermahlen.

[0006] Die Patentanmeldungen WO 96/20269 und WO 97/34977 beschreiben beide amorphe Alkalisilicate, die mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln beaufschlagt sind, insbesondere Inhaltsstoffe (z. B. Tenside) in flüssiger Form. In beiden Anmeldungen wird durch das Beaufschlagen und ein Granulieren der Silicate eine relativ hohe Schüttdichte erreicht.

[0007] Die Anmeldung WO 00/37595 beschreibt ein Verfahren zur gemeinsamen Verarbeitung von amorphen Natriumsilicaten mit anderen Inhaltsstoffen aus Wasch- oder Reinigungsmitteln, bei dem wässrige Zubereitungen von amorphem Natriumsilicat und einem polymeren Carboxylat gemeinsam mit anderen Wasch- und/oder Reinigungsmitteln Inhaltsstoffen in einer Trockeneinrichtung versprüht werden, wobei gleichzeitig mit der Trocknung eine Granulation stattfinden kann, und das sich ergebende basische Waschmittel wird anschließend, ggf. nach Zumischung weiterer Inhaltsstoffe, kompaktiert. Die so hergestellten Waschmittel weisen bei vergleichbarem Primärwaschverhalten ein verbessertes sekundäres Waschvermögen auf.

[0008] Das sich aus verschiedenen Waschmittel Zusammensetzungen ergebende Problem der Inkrustation oder das Problem verbleibender Waschmittelrückstände auf gewaschenen Textilien wurde bisher aus verschiedenen Richtungen angegangen. So spielt beispielsweise der pH der Waschflotte für das Ausfallen von Silicaten eine wesentliche Rolle, so dass bei herkömmlichen Waschmitteln eine gewisse Alkalität für ein gutes Waschergebnis notwendig ist. Bevorzugt liegt der pH-Bereich in herkömmlichen Waschflotten bei Vollwaschmitteln über pH 10, bei Fein- und Colorwaschmitteln zwischen pH 9 und 10. Ein anderer Ansatz, dem Ausfallen der Builderstoffe entgegenzuwirken, war bisher der Einsatz einer größeren Menge von Cobuildern, z. B. polymere Polycarboxylate.

[0009] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, verbesserte bleichfreie (schonende) Waschmittel bereitzustellen, die eine gute Fleckentfernung und ein sehr gutes Schmutztragevermögen aufweisen bei gleichzeitig verbesserten Pflegeeigenschaften für das Waschgut.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung eines wasserlöslichen Builders in bleichfreien Waschmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass der Builder eine Korngrößenverteilung aufweist, die Korngrößen von 0,2 bis unter 0,4 mm ausschließt.

[0011] In bisherigen Waschmitteln wurden wasserlösliche Builder in einer Korngrößenverteilung eingesetzt, wie sie durch den Herstellungsprozess des Builders vorgegeben war. Die Korngrößenverteilung des eingesetzten Builders wurde im bisherigen Stand der Technik nicht weiter betrachtet.

[0012] Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass ein sehr gutes Waschergebnis bei gleichzeitig verbesserten Pflegeeigenschaften für das Waschgut erzielt werden kann, wenn ein bestimmter Korngrößenbereich des Builders, der zwischen 0,2 und 0,4 mm Korngröße liegt, aus dem in das bleichfreie Waschmittel eingesetzten Builderpulver oder Buildergranulat entfernt wird.

[0013] Ein bevorzugter Korngrößenbereich für den Einsatz des Builders im Waschmittel ist entweder ein Korngrößenbereich von bis zu 0,2 mm Korngröße, oder aber ein Korngrößenbereich von 0,4 bis 3 mm, wobei diese beiden Korngrößenfraktionen in dem Waschmittel auch gleichzeitig auftreten können.

[0014] Für den Einsatz als wasserlösliche Builder ist grundsätzlich jede Art von bisher beschriebenem wasserlöslichen Builder geeignet, insbesondere amorphe Alkalisilicate, Schichtsilicate, Cogranelate aus Silicaten mit polymeren Polycarboxylaten, Carbonat/Silicat-Compounds, Cogranelate aus Schichtsilikaten / nicht neutralisierten Polycarboxylaten.

[0015] Die wasserlöslichen Builder können allein, oder zusammen mit anderen Builder-/Cobuilderstoffen eingesetzt werden, wobei die Builderstoffe in der Weise optimiert sein können, dass sie eine hohe Bindekapazität für zweiwertige Ionen aufweisen, wie z.B. Calciumionen und Magnesiumionen.

[0016] Da Builderstoffe einerseits als Komplexbildner, andererseits in Form eines Ionenaustauschers wirken, kann die Calciumionen-Konzentration, wie auch die Magnesiumionen-Konzentration in der Waschflotte durch den Einsatz geeigneter Builderstoffe verringert werden. Löst sich der wasserlösliche Builder, z. B. Silicat, in der Waschflotte bei niedrigem pH allzu schnell auf, so kann es zu Niederschlägen von unlöslichem Calcium- oder Magnesiumsilicat kommen, das sich auf dem Waschgut absetzt. Aus diesem Grund wurde bisher - wie schon oben erwähnt - der pH in der Waschflotte im deutlich alkalischen Bereich gehalten, außerdem wurde bisher eine hohe Builder/Cobuilder-Konzentration im Waschmittel eingesetzt.

[0017] Für die Pflege von empfindlichem Waschgut (Fein- und Buntwäsche) ist es jedoch nicht wünschenswert den pH in einem sehr alkalischen Bereich einstellen zu müssen, da insbesondere empfindliches Gewebe dadurch deutlich angegriffen werden kann. Somit ist es insbesondere in Feinwaschmitteln wünschenswert den pH in einem relativ niedrigen Bereich einstellen zu können, um dem Waschmittel gute Pflegeeigenschaften bei gleichzeitig guter Waschwirkung zu verleihen. Der bevorzugte pH Bereich in der Waschflotte liegt für Fein- und Colorwaschmitteln gemäß der Erfindung bei pH 8 bis 10, insbesondere bei pH 8,5 bis 9,5.

[0018] Als geeignete Cobuilder, die ggf. auch als Compounds mit den wasserlöslichen Builderstoffen eingesetzt werden können, sind beispielsweise polymere Polycarboxylate aus Polyacrylsäure oder Poly(meth)acrylsäure, bzw. Copolymere dieser beiden mit beliebigen Molmassen, insbesondere jedoch mit Molmassen über 10.000 g/mol, bevorzugt Molmassen von 20.000 bis 120.000 g/mol, besonders bevorzugt mit 30.000 bis 80.000 g/mol. Außerdem geeignete copolymere Carboxylate sind solche der Acrylsäure oder (Meth)acrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im Allgemeinen 2.000 bis 70.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 55.000 g/mol und insbesondere 30.000 bis 40.000 g/mol (gemessen gegen Polyacrylsäurestandard). Die Anwesenheit von polymeren Polycarboxylaten ist entsprechend der Erfindung nicht zwingend notwendig, jedoch liegt in einer Ausführungsform der Builder als Partikel vor, der Silicat und polymeres Polycarboxylat umfasst. Ein solcher Builder wird durch gemeinsames Versprühen einer wässrigen Lösung von Wasserglas/Soda mit polymerem Polycarboxylat in einem Sprühturm und anschließendes Trocknen erhalten. In einer anderen Verfahrensvariante kann auch wasserlösliches Alkalisilicat zusammen mit dem Polymer versprüht und getrocknet werden. Der Builder und der Cobuilder können jedoch auch einzeln vorliegen, also nicht als Compound, werden jedoch gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung nebeneinander in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt. Das aus dem Sprühturm erhaltene Primärgut (Builder oder Builder/Cobuilder-Compound) kann entweder direkt weiterverarbeitet werden, oder ggf. z.B. in einem Kompakter granuliert und anschließend z.B. in einer Hammermühle auf die gewünschte Korngröße gemahlen werden, wobei anschließend an das Herstellungsverfahren eine Korngröße von 0,2 bis unter 0,4 mm aus dem so hergestellten Produkt ausgesiebt wird, bevor dieses in das Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird.

[0019] Die so hergestellten und ausgesiebten Builder weisen ein gutes Schmutztragevermögen auf. In bisherigen Waschmittelformulierungen wurden üblicherweise Zeolithe verwendet, um dem Waschmittel ein gutes Schmutztragevermögen zu verleihen. Zeolithe haben jedoch den Nachteil, dass sie nicht nur den in der Waschflotte enthaltenen Schmutz gut adsorbieren, sondern auch die in dem Waschmittel eingesetzten Tenside, wodurch diese als wirksame Substanzen aus der Waschflotte "herausgefangen" werden. Aus diesem Grund müssen beim Einsatz von Zeolithen in den Waschmitteln sehr viel mehr Tenside in die Waschmittelformulierungen eingesetzt werden, als bei der Verwendung von wasserlöslichen Buildern. Dies spielt insbesondere in Colorwaschmitteln eine Rolle, bei denen eine gute Schaumbildung für die Farbpflege erwünscht ist. Da Tenside jedoch einerseits umweltbelastend, andererseits kosten-

intensiv sind, ist es besonders wünschenswert die eingesetzte Menge an Tensiden möglichst gering zu halten, ohne das Waschergebnis zu verschlechtern.

[0020] Wasserlösliche Builder weisen ebenfalls ein gutes Schmutztragevermögen auf, jedoch entfernen sie die eingesetzten Tenside zu einem wesentlich geringeren Anteil aus der Waschflotte als die Zeolithe. Die unlöslichen und fein dispergierten Zeolith Teilchen weisen eine hohe Oberfläche auf, an der z.B. waschaktive Substanzen wie Tenside während des Waschvorgangs adsorbieren. Insbesondere bei den für Fein- und Colorwaschmitteln typischen niedrigen Waschttemperaturen verarmt die Waschflotte dadurch sehr stark an Tensiden, so dass die Reinigungsleistung abnimmt, bzw. eine Kompensation durch eine höhere Dosierung an Tensiden vorgenommen werden muss. An den wasserlöslichen Buildern werden die waschaktiven Substanzen lediglich zu Beginn des Waschvorganges aus der Waschflotte adsorbieren. Da die beschriebenen Silikate im Verlauf des Waschprozesses jedoch komplett in Lösung gehen, stehen auch die Tenside in vollem Umfang dem Reinigungsprozess zur Verfügung.

[0021] Der Zusatz von Polymer verbessert zusätzlich das Schmutztragevermögen des Waschmittels, außerdem trägt dieses zur weiteren Verringerung von Niederschlägen auf dem Waschgut bei. Als weitere Cobuilder können in das Waschmittel beispielsweise Copolymere aus α -Olefinen und Maleinsäure, Polyasparaginsäure, Iminodisuccinate oder Carboxymethylinuline eingesetzt werden.

[0022] Als zusätzliche anorganische Builder können feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith, vorzugsweise Zeolith A, X, Y und/oder P, sowie kristalline Schichtsilicate eingesetzt werden, die bevorzugt ebenfalls nur in geringen Mengen vorliegen. Geeignete Zeolithe sind auch Mischungen aus A, X, Y und/oder P. Als Zeolith P wird beispielsweise MAP (z. B. Doucil A24® , Handelsprodukt der Firma Ineos) besonders bevorzugt. Von besonderem Interesse ist auch ein kokristallisiertes Natrium/Kalium-Aluminiumsilicat aus Zeolith A und Zeolith X, welches als VEGOBOND AX® (Handelsprodukt der Firma Condea Augusta S.p.A.) im Handel erhältlich ist. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C_{12} - C_{18} -Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Messmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 10 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0023] Neben den Zeolithen können auch kristalline, schichtförmige Natriumsilicate entsprechend der allgemeinen Formel $NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, in den Mitteln enthalten sein. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilicate $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$ bevorzugt. Außerdem können auch phosphathaltige Builder eingesetzt werden,

[0024] Sowohl Zeolithe als auch kristalline Schichtsilicate und phosphathaltige Builder sind in den erfindungsgemäßen Mitteln jedoch nur von untergeordneter Bedeutung. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind von diesen Substanzen insgesamt weniger als 5 Gew.-% enthalten. Dabei kann es sogar bevorzugt sein, wenn sie ganz fehlen, wobei insbesondere Zeolithe häufig auch als Abpuderungsmittel auf zugemischten Granulaten verwendet werden, und so in den Mitteln zu einem geringen Anteil enthalten sein können, obwohl ihr Einsatz als Builder nicht beabsichtigt wurde.

[0025] Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Mittel in bevorzugten Ausführungsformen auch Alkalicarbonat, insbesondere Natriumcarbonat, sowie Alkalihydrogencarbonate und deren Mischsalze (Sesquicarbonat). Dabei ist es für die Ausführung der Erfindung vorteilhaft, wenn das Gewichtsverhältnis von Alkalicarbonat zu amorphem Natriumsilicat im Bereich 1:100 bis 10:1, bevorzugt 1:50 bis 5:1, liegt. In erfindungsgemäßen Ausführungsformen kann es dabei besonders vorteilhaft sein, wenn das Gewichtsverhältnis von Alkalicarbonat zu amorphem Natriumsilicat kleiner 1 ist.

[0026] Neben den polymeren Polycarboxylaten können in den erfindungsgemäßen Mitteln weitere organische Buildersubstanzen enthalten sein. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen 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 Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiaceat (MGDA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildernden pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche

durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten. Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500.000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannten Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2.000 bis 30.000 g/mol. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung 94 19 091 beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EPO-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein. Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS), dessen Synthese beispielsweise in US 3,158,615 beschrieben wird, bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften US 4,524,009, US 4,639,325, in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 150 930 und der japanischen Patentanmeldung JP 93/339896 beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%. Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche ggf. auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 95/20029 beschrieben.

[0027] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schmermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden. Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden. Derartige organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Mitteln insgesamt mit einem Anteil von bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt jedoch zu maximal 5 Gew.-%, enthalten sein.

[0028] Die erfindungsgemäßen Waschmittel können außer den genannten Buildersubstanzen im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Insbesondere enthalten die Mittel 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, Tenside, wobei diese Tenside aus den folgenden Gruppen ausgewählt sind.

[0029] Eine erste Gruppe stellen die Anionentenside dar, die wenigstens in Mengen von 0,5 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. erfindungsgemäß hergestellten Mitteln enthalten sein sollten. Hierzu zählen insbesondere Sulfonate und Sulfate, aber auch Seifen.

[0030] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Arylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-bis C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht.

[0031] Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₀-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden.

[0032] Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzli-

chen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α -Sulfofettsäuren (MES), aber auch deren verseifte Disalze eingesetzt.

[0033] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 mol Glycerin erhalten werden.

[0034] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C₁₀-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₀-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₀-C₁₅-Alkylsulfate sowie C₁₂-C₁₅-Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionentenside.

[0035] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

[0036] Bevorzugte Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkoholreste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen, sowie Ethersulfate (Alkylenoxidsulfate) mit C₁₀₋₁₈ und 1-7EO.

[0037] Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylcystin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside bzw. die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und ggf. einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat.

[0038] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-% in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbornsteinsäuresalze eingesetzt werden.

[0039] Die anionischen Tenside (und Seifen) können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen anionische Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form ihrer Natriumsalze vor.

[0040] Die anionischen Tenside sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bzw. werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% eingesetzt.

[0041] Neben den anionischen Tensiden und den kationischen, zwitterionischen und amphoterischen Tensiden sind vor allem nichtionische Tenside bevorzugt.

[0042] Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Akoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 10 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die an-

gegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können - wie oben beschrieben - auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind (Talg-) Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0043] Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl - die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann - zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0044] Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R^1CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



[0045] Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^4 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht; wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0046] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden. Als Niotenside sind C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit durchschnittlich 3 bis 15 EO, insbesondere mit durchschnittlich 5 bis 12 EO bevorzugt, während als Bindemittel - wie oben beschrieben - vor allem höher ethoxylierte Fettsäuremethylester vorteilhaft sind. Insbesondere C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit 10 bis 12 EO können sowohl als Tenside als auch als Bindemittel eingesetzt werden.

[0047] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanol-amide können geeignet sein. Die Menge dieser

nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0048] Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden jedoch unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur dimere, sondern auch trimere Tenside verstanden.

[0049] Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohl-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere oder trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen.

[0050] Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO-A-95/19953, WO-A-95/19954 und WO-A-95/19955 beschrieben werden.

[0051] Neben Tensiden und Buildern können in den erfindungsgemäßen Mitteln alle in Wasch- oder Reinigungsmitteln üblichen Inhaltsstoffe vorkommen.

[0052] Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln ggf. enthaltenen Enzymen gehören Proteasen, Amylasen, Pullulasen, Cellulasen, Cutinasen und/oder Lipasen, beispielsweise Proteasen wie Properase®, BLAP®, Optimase®, Opticlean®, Maxacal®, Maxapem®, Durazym®, Alcalase®, Purafect® OxP, Esperase® und/oder Savinase®, Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl®, Purastar®, Kenzym®, Purastar® Ox Am, Cellulasen wie Celluzyme®, Carezyme®, KAC® und/oder die aus den internationalen Patentanmeldungen WO 96/34108 und WO 96/34092 bekannten Cellulasen und/oder Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast®, Lipoprime®, Lipex® und/oder Lipozym®. Die verwendeten Enzyme können, wie z. B. in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme, wie sie z. B. aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/02597, WO 94/02618, WO 94/18314, WO 94/23053 oder WO 95/07350 bekannt sind, eingesetzt werden.

[0053] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxy-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykoltterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0054] Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silicon- und/oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

[0055] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden.

den, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Vergrauungsinhibitoren, werden üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0056] Als weiteren zusätzlichen Bestandteil kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittelformulierung übliche Farbübertragungsinhibitoren in den hierfür üblichen Mengen (etwa 0,1 bis 2 Gew.-%) enthalten.

[0057] Als Farbübertragungsinhibitoren werden beispielsweise Homo- und Copolymere des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons und des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomeren eingesetzt. Die hier genannte Verwendung solcher Polymere ist bekannt, vgl. DE-B 22 32 353, DE-A 28 14 287, DE-A 28 14 329 und DE-A 43 16 023.

[0058] Bevorzugt ist in den erfindungsgemäßen Mitteln der Einsatz von Polyvinylpyrrolidon, insbesondere in Form von PVP-Granulaten. Weiterhin bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische.

[0059] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfofostyryl)diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfofostyryl)diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

[0060] Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel auch andere bekannte, in Waschmitteln üblicherweise eingesetzten Zusatzstoffe enthalten.

[0061] Die übrigen Wasch- und weiteren Inhaltsstoffe des Waschmittels können als Pulver, Granulat oder Cogrulat eingesetzt werden, wobei deren Partikelgröße in einem Bereich von 1 bis 2500 µm, bevorzugt von 5 bis 1000 µm liegt, oder sie können als Flüssigkomponente zudosiert werden.

[0062] Das erfindungsgemäße Waschmittel kann als Pulver, als Granulat oder als Kompaktat vorliegen, außerdem kann das Waschmittel in Form eines gepressten Formkörpers bereitgestellt werden.

[0063] Besonders bevorzugt umfasst ein Waschmittel der vorliegenden Erfindung folgende Komponenten:

15 - 45% wasserlöslichen Builder

5 - 20% Soda

0 - 15% Sesquicarbonat

3 - 20% Citrat oder Zitronensäure

3 - 10% nichtionisches Tensid

3 - 16% anionisches Tensid

0 - 5% Seife

0 - 6% Polycarboxylat

5 - 35% Sulfat

1 - 10% Additive, ausgewählt aus Enzymen, Entschäumer, Öllösepolymer, Carboxymethylcellulose, Parfum, Phosphonaten, Farbübertragungsinhibitoren.

[0064] Die Verwendung eines Builder-/Cobuilderstoffes mit einer bestimmten Partikelgrößenverteilung, wie sie in der vorliegenden Anmeldung beschrieben ist, in bleichfreien Waschmitteln, insbesondere in Fein- und Colorwaschmitteln hat den Vorteil, dass die Waschmittel eine gute Fleckentfernung und ein hohes Schmutztragevermögen haben, also ein gutes Waschergebnis bewirken, wobei gleichzeitig sehr gute Pflegeeigenschaften verliehen werden. Darüber hinaus entsteht in der Waschflotte kein Niederschlag, bzw. geringere Waschmittelmückstände auf dem Waschgut nach Beendigung des Waschvorgangs. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Waschflotte einen pH unter pH 10 aufweist, wie dies gerade in Feinwaschmitteln erwünscht ist.

[0065] Darüber hinaus wird durch ein besseres "Abfangen" von zweiwertigen Ionen, insbesondere Ca^{2+} und Mg^{2+} , durch die Builder der erfindungsgemäßen Korngrößenverteilung die Enzymleistung der eingesetzten Proteasen deutlich verbessert, so dass auch diesbezüglich eine Verbesserung des Waschergebnisses erzielt wird.

[0066] Daher hat der Einsatz von Builderstoffen mit der in dieser Anmeldung aufgezeigten Korngrößenverteilung einen wesentlich breiteren Einsatzbereich, als es bisher möglich war. Auch kann eine wesentlich breitere Bandbreite verschiedener Waschmittelzusammensetzungen verwendet werden, z. B. führte ein zu hoher Gehalt an Hydrogencarbonat bisher zu Niederschlägen von SiO_2 , während der Einsatz der Builderstoffe in Korngrößenbereichen, wie sie in der vorliegenden Anmeldung angegeben sind, weitgehend unabhängig von der Hydrogencarbonat(H_2CO_3)-Zugabe zu erwünschten Waschergebnissen führen.

[0067] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung und deren Wirkung näher erläutern, ohne dass sich die Erfindung lediglich auf die hier dargestellten Zusammensetzungen beschränkt.

Beispiele

[0068] Anwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße in Feinwaschmittel und Colorwaschmittel.

5 Beispiel 1: Feinwaschmittelrezepturen

[0069]

Inhaltsstoffe in %	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Amorphes Silikat >0,4mm	31	25	25	20	20	15	
Natriumaluminiumsilikat							48
Soda	18	9	9	20	16	16	8
Sesquicarbonat		12	12				
Trinatriumcitrat					15	17	
Zitronensäure	12	9	9	4	4	5	5
Sulfat	7	14,5	14,5	33,5	14,5	14,5	5
Alkoholethoxilat	4	6	5	6	5	4	5
Fettalkoholsulfat	15	14	11	9	15	16	
Alkylbenzolsulfonat							17,5
Seife	2	2	4	2	2	2	4
APG	2,5		2			2	
Polycarboxylat	3	3	3	2	3	3	5
Sonstige Additive * ad 100	5,5	5,5	5,5	3,5	5,5	5,5	2,5

* z.B.: Enzyme, Entschäumer, Öllösepolymer, Parfum, Phosphonate,
Farbübertragungsinhibitor, Carboxymethylcellulose

Beispiel 2: Colorwaschmittelrezepturen

[0070]

Inhaltsstoffe in %	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
Amorphes Silikat >0,4mm	35	35	40	30	30	30	30	
Natriumaluminumsilikat								45
Soda				5	5	5	5	10
Sesquicarbonat	15	15	15					
Zitronensäure	10	10	10	10	10	10	10	6
Sulfat	8	15	9	28	25	24,5	24	8,5
Alkoholethoxilat	10	6	4	6	6	6	6	9,5
Fettalkoholsulfat	9	7	10	14	14	14	14	10,5
Phosphonat						0,5		0,5
CMC							1	
Polycarboxylat	6	5	5		3	3	3	3,5
Sonstige Additive * ad 100 %	7	7	7	7	7	7	7	7

* z.B.: Enzyme, Entschäumer, Öllösepolymer, Parfum,,
Farbübertragungsinhibitor, Speckles

Beispiel 3: Feinwaschmittel

Waschwirkung

Teil 1: Fleckentfernung

1a: Fleckentfernung auf natürlichen Verfleckungen

[0071] Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 40°C / 3 Vorwäschen / 5 Durchgänge / Dosierung normal verschmutzt

Beispiel	3.1	3.2	3.3
Waschmittelformulierung	1.1	1.2	1.7
Anschmutzungen auf PES/BW	Visuelle Abmusterung *		
Spinat	2,0	2,0	2,0
Eigelb	1,5	1,5	1,5
Frittierfett	2,2	2,5	2,9
Bratensoße	2,3	2,3	2,0
Milchkakao	1,5	1,5	1,5
Spagettisoße	3,1	2,7	3,4
Pfirsich / Maracuja	2,1	1,9	2,0
Rotwein	4,2	4,2	4,7
Make up	2,7	1,9	3,3
Lippenstift	2,4	2,9	3,9
Schokoeis	3,7	3,5	3,4
Gartenerde	4,2	3,9	4,2
Motoröl	3,8	4,0	4,5
Anschmutzungen auf PES			
Frittierfett	1,7	2,1	2,5
Make up	1,1	1,0	1,0
Lippenstift	1,9	2,5	3,5
Motoröl	4,0	4,0	3,7

* 1 = vollständig entfernt / 5 = sehr stark sichtbar

[0072] Fazit: Die Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße führt zu einer Steigerung der gesamten Waschleistung der Feinwaschmittel.

Beispiel 3: Feinwaschmittel, Waschwirkung

Teil 1: Fleckentfernung

5 1b: Fleckentfernung auf künstlichen Verfleckungen

[0073] Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 40°C / 3 Durchgänge / 2 Replikate / Dosierung normal verschmutzt

10	Beispiel	3.4	3.5	3.6	3.7	
	Waschmittelformulierung	1.1	1.2	1.6	1.7	
15	Anschmutzungen auf BW	Remmisionwert				Wellenlänge
	Tee	55,1	55,1	54,9	55,7	540 nm
20	Wein	70,6	72,1	71,7	72,6	540 nm
	Pigment / Nussöl / Milch	71,9	70,5	69,6	55,2	460 nm
	Milch / Blut / Tusche	53,2	53,2	52,8	52,2	460 nm
25	Ruß / Olivenöl	37,5	34,2	36,3	34,6	540 nm
	Lippenstift	59,2	57,5	57,3	53,1	550 nm
	Kakao	56,1	60,5	55,3	52,3	460 nm
30	Blut	74,0	68,7	68,9	57,1	540nm
	Reisstärke	41,8	40,8	39,2	31,6	500 nm
35	Kaffee	61,8	62,2	62,1	62,3	540 nm
	Gras	69,0	68,1	68,5	67,7	460 nm
	Butter	53,5	53,9	50,8	47,2	480 nm
40	Anschmutzungen auf PES/BW					
	Olivenöl	53,8	52,8	53,7	53,4	660 nm
45	Wein	70,7	71,7	70,7	72,5	540 nm
	Milch / Blut / Tusche	72,4	72,2	71,1	65,3	540 nm
50	Pigment Hautfett	79,4	78,7	79,6	74,0	540 nm

[0074] Bewertung: je höher der erreichte Remissionswert, desto besser ist die erzielte Waschwirkung.

[0075] Fazit: Auch auf künstlichen Verfleckungen zeigt sich, dass die Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße zu einer Steigerung der gesamten Waschleistung der Feinwaschmittel führt.

Beispiel 3: Feinwaschmittel

Waschwirkung

5 Teil 2: Schmutztragevermögen

[0076] Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 40°C / 15 Durchgänge / Dosierung normal verschmutzt

Beispiel	3.8	3.9	3.10
Waschmittelformulierung	1.1	1.2	1.7
Multiwaschtextilien	Grundweißwert (Y-Wert) 15 Wäschen		
Standardbaumwollgewebe	90,8	91,2	90,2
Frottiergewebe	87,4	87,1	88,0
Single - Jersey (Modal)	88,8	88,8	89,0
Polyester / Baumwoll- gewebe	84,3	84,1	84,7
Polyester	87,8	87,9	87,7
Polyamid	87,2	87,6	87,9

[0077] Bewertung: je höher der erzielte Weisswert, desto besser ist das Schmutztragevermögen der eingesetzten Waschmittelrezeptur.

[0078] Fazit: Bei verbesserter Leistung in der Fleckentfernung verbleibt das Schmutztragevermögen der Rezepturen, in denen wasserlösliche Builder von bestimmter Korngröße Verwendung finden, in der gleichen Größenordnung wie das von zeolithhaltigen Rezepturen.

Beispiel 3: Feinwaschmittel

Waschwirkung

50 Teil 3: Pflegeeigenschaften

3a: Farbpflegeeigenschaften

55 **[0079]** Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 30°C / 10 Durchgänge / Dosierung normal verschmutzt / Pflegekurzprogramm

Beispiel	3.11	3.12
Waschmittelformulierung	1.2	1.7
Instrumentelle Beurteilung	Graumaßstabnoten *	
Jeansstoff Baumwolle schwarz	4,5	3,5
Baumwolle Direktfarbstoff rot	4,5	4
Baumwolle Direktfarbstoff grün	4,5	4
Baumwolle Direktfarbstoff violett	3	2,5

* Note 5 = gut / Note 1 = schlecht

[0080] Fazit: Die Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße führt zu einer verbesserten Farbtönerhaltung, speziell auf dunklen Textilien.

Beispiel 3: Feinwaschmittel

Waschwirkung

Teil 3: Pflegeeigenschaften

3b: Textilpflegeeigenschaften

[0081] Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 30°C / 10 Durchgänge / Dosierung normal verschmutzt / Pflegekurzprogramm

Beispiel	3.13	3.14	3.15	3.16	3.17
Waschmittelformulierung	1.1	1.2	1.3	1.6	1.7
Haptische Beurteilung	Weichgriff – Bewertung: Schulnoten 1-4 *				
Wolle	2,5	2,5		2	2
Acrylstrickware	2,5	2,5		2	2
Baumwolle Frottee		2	2		2,5
Baumwolle Samt		2	2		2,5
Visuelle Beurteilung	Abrieb, Rückstände, Knitter, Glanzverlust Schulnoten 1-4*				
Achselhemd schwarz		2	2,5		3,5
Jeansstoff Baumwolle		2	2,5		4
T-Shirt schwarz		2	2,5		4

* Note 1 = sehr gut / Note 4 = ausreichend

[0082] Fazit: Die Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße führt zu einer Verbesserung der Textileigenschaften, insbesondere geringerer Abrieb, Knitter und Rückstände. Im Weichgriff sind die Formulierungen vergleichbar mit zeolithbasierten Rezepturen.

Beispiel 4: Colorwaschmittel

Waschwirkung

Teil 1: Fleckentfernung

1a: Fleckentfernung auf natürlichen Verfleckungen

[0083] Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 40°C / 3 Vorwäschen / 5 Durchgänge / Dosierung normal verschmutzt

Beispiel	4.1	4.2	4.3	4.4
Waschmittelformulierung	2.1	2.2	2.3	2.8
Anschmutzungen auf BW	Visuelle Abmusterung *			
Spinat	2,6	2,3	2,8	3,4
Frittierfett	3,4	3,8	3,4	4,0
Bratensoße	1,5	1,5	1,7	1,6
Milchkakao	3,3	3,9	3,4	3,5
Rotwein	4,8	4,5	3,2	5,0
Make up	2,8	2,6	2,7	2,8
Lippenstift	4,5	4,4	4,4	4,6
Tee	4,4	4,5	3,8	4,3
Gartenerde	3,0	3,6	2,8	3,3
Motoröl	3,5	4,0	4,6	4,2
Anschmutzungen auf PES/BW				
Frittierfett	1,5	1,5	1,5	1,5
Make up	2,8	3,3	2,5	2,6
Lippenstift	4,0	4,3	4,7	4,6
Motoröl	3,6	3,9	4,6	3,8
Anschmutzungen auf PES				
Frittierfett	1,5	1,6	1,5	1,5
Make up	2,4	3,2	2,4	3,8
Lippenstift	4,0	4,7	4,4	3,9
Motoröl	2,6	2,9	4,0	4,7

* 1 = vollständig entfernt / 5 = sehr stark sichtbar

Fazit: Die Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße führt zu einer Steigerung der gesamten Waschleistung der Colorwaschmittel, selbst bei geringerem Einsatz der waschaktiven Substanzen (Tenside).

Beispiel 4: Colorwaschmittel

Waschwirkung

5 Teil 1: Fleckentfernung

1b: Fleckentfernung auf künstlichen Verfleckungen

10 **[0084]** Waschbedingungen: Waschmaschine / HBII / 40°C / 3 Durchgänge / 2 Replikate / Dosierung normal verschmutzt

15	Beispiel	4.5	4.6	4.7	4.8	
	Waschmittelformulierung	2.1	2.2	2.3	2.8	
20	Anschmutzungen auf BW	Remmisionwert				Wellenlänge
	Tee	53,6	53,0	52,8	53,4	540 nm
	Wein	70,6	71,5	72,5	70,2	540 nm
25	Pigment / Nussöl / Milch	72,9	70,6	70,8	71,9	460 nm
	WFK Standard	56,5	53,8	53,9	54,8	460 nm
30	Ruß / Olivenöl	31,2	31,2	29,1	32,4	540 nm
	Lippenstift	61,0	58,8	58,0	56,4	550 nm
35	Kakao	54,0	51,2	54,4	53,8	460 nm
	Blut	69,8	65,7	67,4	58,0	540 nm
40	Mineralöl	39,8	36,7	39,4	40,2	540 nm
	Kaffee	61,8	62,2	62,1	62,3	540 nm
45	Gras	67,5	66,9	66,6	67,2	460 nm
	Butter	51,2	51,1	50,9	52,9	480 nm

50 **[0085]** Bewertung: je höher der Remissionswert, desto besser ist die Waschleistung der eingesetzten Formulierung.

[0086] Fazit: Die Verwendung wasserlöslicher Builder von bestimmter Korngröße führt zu einer vergleichbaren Waschleistung, selbst bei einer sehr geringen Einsatzmenge an waschaktiven Substanzen.

55

Beispiel 4: Colorwaschmittel

Waschwirkung

5 Teil 2: Schmutztragevermögen

[0087] Waschbedingungen: Linitest / HBII / 60°C / 7 Wäschen / Dosierung normal verschmutzt

10	Beispiel	4.9	4.10	4.11	4.12	4.13
15	Waschmittelformulierung	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8
20	Multiwaschtextilien	Grundweißwert (Y-Wert) 7 Wäschen				
25	Standardgewebe Baumwolle	84	83	85	85	86
30	Standardgewebe Polyester / Baumwolle	84	84	83	84	85
35	Standardgewebe Polyester	79	79	79	79	82

40 [0088] Bewertung: je höher der Weißwert, desto besser ist das Schmutztragevermögen der eingesetzten Formulierung.

[0089] Fazit: Bei verbesserter Leistung in der Fleckentfernung verbleibt das Schmutztragevermögen der Rezepturen, in denen wasserlösliche Builder von bestimmter Korngröße Verwendung finden bei gleichzeitig sehr geringer Tensidkonzentration in der gleichen Größenordnung wie das von zeolithhaltigen Rezepturen für Colorwaschmittel.

45 Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen Buildern in bleichfreien Waschmitteln, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Builder eine Korngrößenverteilung aufweist, die Korngrößen von 0,2 bis unter 0,4 mm ausschließt.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Builder eine Korngröße von bis zu 0,2 mm und/oder von 0,4 bis 3 mm aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wasserlösliche Builder ausgewählt ist aus amorphen Alkalisilicaten, Schichtsilicaten, Cogrulanen aus Silicaten mit polymeren Polycarboxylaten, Carbonat/Silicat-Compounds und Cogrulanen aus Schichtsilikaten / nicht neutralisierten Polycarboxylaten.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** neben dem wasserlöslichen

Builder noch weitere Builder/Cobuilder verwendet werden, gegebenenfalls auch als Cogranulat mit dem wasserlöslichen Builder.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Waschmittel ein Fein- oder Colorwaschmittel ist.

6. Bleichefreies Waschmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es einen wasserlöslichen Builder enthält, der eine Korngrößenverteilung von bis 0,2 bis unter 0,4 mm ausschließt. zu 0,2 mm und/oder von 0,4 bis 3 mm aufweist.

7. Waschmittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der wasserlösliche Builder eine Korngrößenverteilung von bis zu 0,2 mm und/oder von 0,4 bis 3 mm aufweist.

8. Waschmittel gemäß Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die übrigen Waschmittelbestandteile eine Partikelgröße von bis zu 2500 µm aufweisen und als Pulver, Granulat oder Cogranulat vorliegen.

9. Waschmittel gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Waschmittel ein Fein- oder Colorwaschmittel ist.

10. Waschmittel nach Anspruch 9, enthaltend

15 - 45% wasserlöslichen Builder

5 - 20% Soda

0 - 15% Sesquicarbonat

3 - 20% Citrat oder Zitronensäure

3 - 10% nichtionisches Tensid

3 - 16% anionisches Tensid

0 - 5% Seife

0 - 6% Polycarboxylat

5 - 35% Sulfat

1 - 10% Additive, ausgewählt aus Enzymen, Entschäumer, Öllösepolymer, Carboxymethylcellulose, Parfum, Phosphonaten, Farbübertragungsinhibitoren.

11. Verwendung eines Waschmittels gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8 in einem pH-Bereich für die Waschflotte von pH 8 bis pH 10.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 02 02 4318

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 767 238 A (KAO CORP) 9. April 1997 (1997-04-09)	1-9,11	C11D17/00 C11D3/00
A	* Abbildung 1; Tabellen 2,3 *	10	

X	WO 00 02988 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Januar 2000 (2000-01-20)	1-4,6-9, 11	
A	* Anspruch 10; Beispiel 7AA *	10	

X	WO 96 38525 A (PROCTER & GAMBLE) 5. Dezember 1996 (1996-12-05)	1,2,5, 7-9,11	
A	* Anspruch 1; Beispiel VIII *	10	

X	EP 0 110 588 A (UNILEVER PLC; UNILEVER NV (NL)) 13. Juni 1984 (1984-06-13)	1,2,5-9, 11	
A	* Zusammenfassung; Beispiel 5 *	3,10	

X	EP 0 970 918 A (CLARIANT GMBH) 12. Januar 2000 (2000-01-12)	1-4,6-8, 11	
A	* Seite 4, Zeile 16 - Zeile 18; Anspruch 6; Beispiel 8 *	10	

D,A	EP 0 444 415 A (HOECHST AG) 4. September 1991 (1991-09-04)	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
	* Ansprüche 1,4 *		

A	EP 0 456 315 A (PROCTER & GAMBLE) 13. November 1991 (1991-11-13)	1,3-6, 8-11	
	* Seite 2, Zeile 12; Beispiel I *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29. April 2003	Prüfer Saunders, T
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 02 (P04C03)

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

EP 02 02 4318

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

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

29-04-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0767238 A	09-04-1997	JP 2958506 B2	06-10-1999
		JP 8003589 A	09-01-1996
		EP 0767238 A1	09-04-1997
		US 5821207 A	13-10-1998
		CN 1164255 A ,B	05-11-1997
		WO 9534623 A1	21-12-1995
WO 0002988 A	20-01-2000	GB 2339194 A	19-01-2000
		CA 2336256 A1	20-01-2000
		CN 1308665 T	15-08-2001
		EP 1095124 A1	02-05-2001
		WO 0002988 A1	20-01-2000
WO 9638525 A	05-12-1996	US 5658867 A	19-08-1997
		AT 206450 T	15-10-2001
		BR 9608682 A	06-07-1999
		CA 2222543 A1	05-12-1996
		DE 69615681 D1	08-11-2001
		DE 69615681 T2	05-09-2002
		DK 828812 T3	28-01-2002
		EP 0828812 A1	18-03-1998
		ES 2164884 T3	01-03-2002
		PT 828812 T	28-03-2002
		WO 9638525 A1	05-12-1996
EP 0110588 A	13-06-1984	US 4473485 A	25-09-1984
		AT 25403 T	15-02-1987
		AU 553876 B2	31-07-1986
		AU 2090183 A	10-05-1984
		BR 8306081 A	12-06-1984
		CA 1215285 A1	16-12-1986
		DE 3369700 D1	12-03-1987
		EP 0110588 A1	13-06-1984
		JP 1740460 C	15-03-1993
		JP 4013400 B	09-03-1992
		JP 59100200 A	09-06-1984
		ZA 8308152 A	26-06-1985
EP 0970918 A	12-01-2000	DE 19925928 A1	13-01-2000
		EP 0970918 A1	12-01-2000
		JP 2000073088 A	07-03-2000
		US 6372709 B1	16-04-2002
EP 0444415 A	04-09-1991	DE 4004626 A1	22-08-1991
		AT 122092 T	15-05-1995
		BR 9100594 A	29-10-1991

EPO FORM P0461

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

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

EP 02 02 4318

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

29-04-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0444415 A		CA 2034835 A1	16-08-1991
		DE 59105345 D1	08-06-1995
		DK 444415 T3	04-09-1995
		EP 0444415 A1	04-09-1991
		ES 2072456 T3	16-07-1995
		FI 910712 A ,B,	16-08-1991
		HR 921352 A1	30-04-1997
		JP 7026290 A	27-01-1995
		LT 1444 A	25-05-1995
		LV 10482 A	20-02-1995
		LV 10482 B	20-04-1996
		NO 910598 A ,B,	16-08-1991
		PT 96767 A ,B	29-11-1991
		SI 9110269 A	31-12-1996
		RU 2024609 C1	15-12-1994
		TR 25396 A	01-03-1993
		US 5096609 A	17-03-1992
EP 0456315 A	13-11-1991	AT 141639 T	15-09-1996
		AU 7856791 A	27-11-1991
		CA 2081324 A1	09-11-1991
		CN 1057292 A	25-12-1991
		DE 69121460 D1	26-09-1996
		EP 0456315 A2	13-11-1991
		ES 2090229 T3	16-10-1996
		JP 5507744 T	04-11-1993
		MX 172329 B	13-12-1993
		WO 9117232 A1	14-11-1991

EPO FORM P0461

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