

(19)



(11)

EP 3 127 996 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.02.2017 Patentblatt 2017/06

(51) Int Cl.:
C11D 1/74 (2006.01) **C11D 3/20 (2006.01)**
C11D 11/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16177960.8**

(22) Anmeldetag: **05.07.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(72) Erfinder:

- **DAHLMANN, Doris**
40589 Düsseldorf (DE)
- **SEILER, Martina**
47228 Duisburg (DE)
- **HUTMACHER, Martina**
40629 Düsseldorf (DE)
- **JANßEN, Frank**
51103 Köln (DE)
- **RÖLEKE, Christina**
41061 Mönchengladbach (DE)
- **KANIA, Karin**
41236 Mönchengladbach (DE)

(30) Priorität: **07.08.2015 DE 102015215163**

(71) Anmelder: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(54) **WASCHMITTEL MIT BÜGELHILFSMITTEL**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel für Textilien. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass, durch den Einsatz von bestimmten Fettsäureestern in Verbindung mit wenigstens einem Tensid, eine glattere Textiloberfläche bewirkt auf der z.B. ein Bügeleisen leichter gleitet.

EP 3 127 996 A1

Beschreibung

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel für unter anderem Textilien. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass durch den Einsatz von bestimmten Fettsäureoligoestern in Verbindung mit wenigstens einem Tensid der Reibungswiderstand der textilen Oberfläche herabgesetzt werden kann. Somit wirkt besagter Fettsäureoligoester als ein Bügelhilfsmittel, das die Führung des Bügeleisens über die textile Oberfläche erleichtert.

10 **[0002]** Um stark verschmutzte Wäsche zu reinigen, sind häufig hohe Temperaturen von 60 °C oder mehr erforderlich. Während solche Temperaturen für die Reinigung von Bett- oder Tischwäsche oder ähnlich strapazierfähigen Materialien möglich sind, werden insbesondere Bekleidungsstücke häufig aus solchen Materialien hergestellt, die lediglich bei einer Temperatur von etwa 30 °C oder 40 °C gewaschen werden können. Dies gilt insbesondere bei sogenannten "Easy-Care"-Textilien und - Bekleidungsstücken, die oft als beispielsweise "pflegeleicht", "bügelfrei" usw. bezeichnet und vermarktet werden und in ihrer Bedeutung im Markt zunehmen. Die Verwirklichung solcher Eigenschaften gibt vor, dass Easy-Care Produkte meist aus Synthetikfasern hergestellt werden und damit nur bei niedrigen Temperaturen wie beispielsweise 30 °C oder 40 °C gewaschen werden können.

15 **[0003]** Solche geringen Reinigungstemperaturen finden auch zunehmend die Zustimmung der Verbraucher. Um eine möglichst umweltschonende Reinigung zu ermöglichen, werden Kleidungsstücke bei immer geringeren Temperaturen gewaschen. Hierdurch stellt sich eine Stromersparnis ein. Auch von Seiten der Hersteller wird im Hinblick auf eine umweltbewussteste Reinigung von Kleidung die Einstellung für Waschprogramme häufig so gewählt, dass während des Waschganges eine geringere Temperatur vorherrscht. Zudem ist bei modernen Maschinen der Wasserverbrauch deutlich geringer als bei älteren Modellen.

20 **[0004]** Trotz verringerter Temperatur und trotz Wasserersparnis muss auch bei den geänderten Waschbedingungen nach wie vor eine gründliche Reinigung erzielt werden. Zudem sind im Hinblick auf die Reinigung von Textilien die Erwartungen des Verbrauchers sogar gestiegen. Gerade weiße Textilien sollen auch nach mehreren Waschgängen nicht vergrauen oder vergilben, farbige Textilien ihre Farbe behalten und das Gewebe geschont werden; gleichzeitig sollen alle Arten von Verschmutzungen auch bei niedrigen Temperaturen entfernt werden.

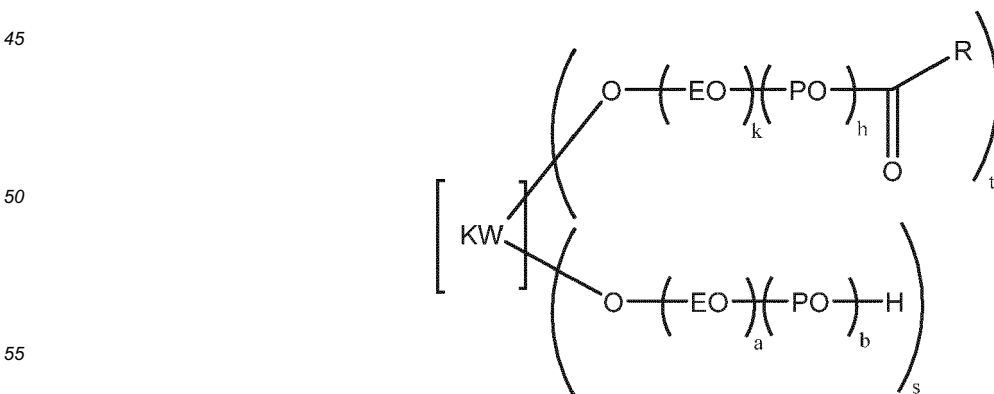
25 **[0005]** Im Hinblick auf ein umweltfreundlicheres Waschen achten Verbraucher zunehmend auch auf die Zusammensetzung der Reinigungsmittel. Diese sollen möglichst wenige umweltbelastende Bestandteile aufweisen.

30 **[0006]** Zudem wird durch zunehmendes Waschen das Textil an der Oberfläche verändert. Dies macht sich insbesondere während des Bügelvorganges bemerkbar, da sich auf der Oberfläche eines entsprechend oft gewaschenen Textils das Bügeleisen während des Bügelns oftmals nur unter erhöhtem Kraftaufwand bewegen lässt. Das Bügeleisen gleitet schlechter.

35 **[0007]** Es besteht daher Bedarf an Waschmitteln, insbesondere an flüssigen Waschmitteln, die auch nach mehreren Wäschen ein leichteres Gleiten eines Bügeleisens auf der Textiloberfläche ermöglichen und dadurch den beim Bügeln notwendigen Kraftaufwand im Vergleich zu herkömmlichen Waschmitteln reduzieren. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass beim Einsatz bestimmter Fettsäureoligoester Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel bereitgestellt werden können, die den Reibungswiderstand der textilen Oberfläche herabsetzen und somit den Kraftaufwand während des Bügelns reduzieren.

40 **[0008]** In einer ersten Ausführungsform wird die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe daher gelöst durch ein Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel enthaltend

1) wenigstens einen Fettsäureoligoester der Formel (I)



worin

- KW für ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst mit einer Anzahl z an Kohlenstoffatomen von 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 steht, und wobei jedes Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts an nicht mehr als ein Sauerstoffatom direkt gebunden ist,
- EO für einen Ethylenoxy-Rest abgeleitet von Ethylenoxid steht,
- PO für einen Propylenoxy-Rest abgeleitet von Propylenoxid steht,
- für jeden Rest unabhängig k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
- für jeden Rest unabhängig a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für 0 oder eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
- R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₄-C₄₉-Kohlenwasserstoffrest steht,
- t für eine ganze Zahl von 3 bis z steht,
- s für eine ganze Zahl von 0 bis (z-3) steht,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus s + t für eine ganze Zahl von 3 bis z steht, und mit der weiteren Maßgabe, dass nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt mit KW gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen, und

2) mindestens eines Tensids, das kein Fettsäureoligoester gemäß 1) ist.

Unter den Einheiten



sind Ketten zu verstehen, die aus einer beliebigen Mischung von EO- und PO-Einheiten bestehen. Diese können, wie dargestellt, eine Reihe von EO-Einheiten gefolgt von einer Reihe von PO-Einheiten aufweisen. Alternativ können die Ketten auch eine Reihe von beispielsweise EO-Einheiten gefolgt von einer Reihe von PO-Einheiten und dann wieder eine Reihe von EO-Einheiten aufweisen. Sind k und h bzw. a und b nicht null, liegt ein Copolymer vor. Dieses kann als Block-Copolymer oder als alternierendes Copolymer oder als statistisch verteiltes Copolymer vorliegen. In allen Fällen stehen jeweils k und a bzw. h und b für die gesamte Menge von EO- beziehungsweise PO-Einheiten der jeweiligen Kette ungeachtet deren Reihenfolge in der Kette.

[0009] Mit einem * gekennzeichnete Bindungen bedeuten in einer Strukturformel die freie Valenz eines Atoms eines betroffenen Rests, über die der besagte Rest bindet.

[0010] Überraschenderweise wird mit dem erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel der Reibungswiderstand der textilen Oberfläche herabgesetzt und somit der Kraftaufwand während des Bügelns reduziert gegenüber Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel, die frei von den Fettsäureoligoestern der Erfindung sind. Im Besonderen erhält man mit der erfindungsgemäßen Rezeptur eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Reibungswiderstandsreduktion, so dass der Kraftaufwand während des Bügelns nach der Wäsche reduziert werden kann.

[0011] Die Fettsäureester der vorliegenden Erfindung sind im Stand der Technik bekannt und werden üblicherweise als Verdicker in Shampoos, Duschgelen und Badeschäumen eingesetzt. Weder deren Einsatz in Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmitteln noch deren Wirkung als besagte Bügelhilfe ist im Stand der Technik beschrieben.

[0012] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, also das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel, enthält wenigstens einen Fettsäureoligoester gemäß der oben dargestellten allgemeinen Formel (I).

[0013] KW stellt dabei ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst mit einer Anzahl z an Kohlenstoffatomen von 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 dar, wobei jedes Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts an nicht mehr als ein Sauerstoffatom direkt gebunden ist. KW stellt daher ein C₃-C₈ Kohlenwasserstoffgerüst (C₃-C₈ Gerüst) dar, an welches bevorzugt wenigstens 3 bis 5 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform sind 3 Sauerstoffatome direkt an das Gerüst gebunden. In einer Ausführungsform sind 4 Sauerstoffatome direkt an das Gerüst gebunden. In einer Ausführungsform sind 5 Sauerstoffatome direkt an das Gerüst gebunden. An das Gerüst können auch mehr als 5, wie beispielsweise 6, Sauerstoffatome direkt gebunden sein.

[0014] In einer Ausführungsform stellt KW ein C₄-Gerüst dar, an welches 4 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₅-Gerüst dar, an welches 3 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₅-Gerüst dar, an welches 4 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₅-Gerüst dar, an welches 5 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₆-Gerüst dar, an welches 4 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₆-Gerüst dar, an welches 5 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₆-Gerüst dar, an

welches 6 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₇-Gerüst dar, an welches 3 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₇-Gerüst dar, an welches 4 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₇-Gerüst dar, an welches 5 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₇-Gerüst dar, an welches 6 Sauerstoffatome direkt gebunden sind.

In einer Ausführungsform stellt KW ein C₈-Gerüst dar, an welches 3 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₈-Gerüst dar, an welches 4 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₈-Gerüst dar, an welches 5 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer Ausführungsform stellt KW ein C₈-Gerüst dar, an welches 6 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt KW ein C₄-Gerüst dar, an welches 3 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform stellt KW ein C₃-Gerüst dar, an welches 3 Sauerstoffatome direkt gebunden sind. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt KW ein C₆-Gerüst dar, an welches 3 Sauerstoffatome direkt gebunden sind.

[0015] In der Formel (I) steht t für eine ganze Zahl von 3 bis z und s für eine ganze Zahl von 0 bis (z-3). Daher kann s für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 stehen. In einer bevorzugten Ausführungsform steht z für 4 und s für 1, vorzugsweise für 2. In einer bevorzugten Ausführungsform steht z für 6, s für 0, und t für 3.

[0016] In Formel (I) stellt R einen C₄-C₄₉, vorzugsweise einen C₄-C₂₉, oder einen C₇-C₁₉ geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest dar. R leitet sich von einer entsprechenden Fettsäure ab, d.h. R steht für die Kohlenwasserstoffkette einer entsprechenden Fettsäure (d.h. für die Fettsäure ohne CO₂H-Gruppe) ist R zum Beispiel ein geradkettiger, gesättigter C₄-Kohlenwasserstoffrest, bedeutet dies, dass sich R von n-Pentansäure ableitet. Geeignete gesättigte und ungesättigte Fettsäuren von denen sich R ableiten kann, sind beispielsweise Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Heneicosansäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure, Melissinsäure, Laccersäure, Geddinsäure, Undecylensäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Gadoleinsäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, und Linolsäure. Besonders bevorzugt sind C₈-C₂₀ Fettsäuren sowie natürliche Fettsäuremischungen, zum Beispiel die in Palm-, Kokos-, Palmkern-, und Olivenöl enthaltene Fettsäuremischungen sowie Talgfettsäure. Diese Fettsäureester können in unmodifizierter oder modifizierter Form, z. B. in hydrierter Form, vorliegen. Die Modifizierung, beispielsweise die Hydrierung, kann vor oder nach der Inkorporierung der Fettsäure in die Verbindung der Formel (I) durchgeführt werden.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureester, in dem sich R von einer C₈-C₂₀ Fettsäure ableitet, d.h. in dem R für einen C₇-C₁₉ Kohlenwasserstoffrest steht. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureester, in dem sich R von einer Fettsäure ableitet, die aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, und Linolsäure oder Mischungen davon. Hier kann R in hydrierter oder unhydrierter Form vorliegen. Bevorzugt umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureester der Formel (I), in dem sich R von Palmitinsäure oder Ölsäure ableitet, d.h. R für einen n-C₁₅H₃₁- oder einen n-C₁₇H₃₃-Rest steht. In einer Ausführungsform umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureester, in dem sich R von der in Kokosöl enthaltenen Fettsäuremischung ableitet. Weiter bevorzugt umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureester, in dem sich R von der in Kokosöl enthaltenen Fettsäuremischung ableitet. Weiter bevorzugt umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureester, in dem sich R von der hydrierten oder unhydrierten Form der in Palmöl enthaltenen Fettsäuremischung oder von der hydrierten oder unhydrierten Form einer darin enthaltenen Fettsäure ableitet, und wenigstens einen Fettsäureester, in dem sich R von der in Kokosöl enthaltenen Fettsäuremischung ableitet.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureoligoester, wobei R aus einer C₁₆-C₁₈ Fettsäure abgeleitet ist, also einen C₁₅-C₁₇ Kohlenwasserstoffrest aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureoligoester gemäß Formel (I), wobei R abgeleitet ist aus Palmitin-, Margarins-, Stearin-, Palmitolein-, Petroselin-, Öl-, Elaidin-, Vaccen-, oder Linolsäure. Bevorzugt umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel wenigstens einen Fettsäureoligoester der allgemeinen Formel (I), wobei sich R von der in Palmöl enthaltenen Fettsäuremischung ableitet oder sich R von der hydrierten oder unhydrierten Form der in Palmöl enthaltenen Fettsäuremischung oder von der hydrierten oder unhydrierten Form einer darin enthaltenen Fettsäure ableitet.

[0019] Die in Palmöl enthaltenen Fettsäuren schließen Palmitinsäure (44,3 %), Stearinsäure (4,1 %), Myristinsäure (1,0 %), Ölsäure (38,7 %) und Linolsäure (10,5 %) ein.

[0020] Die in Kokosöl enthaltenen Fettsäuren schließen Caprylsäure (9 %), Decansäure (10 %), Laurinsäure (52%), Myristinsäure (19 %), Palmitinsäure (11 %) und Ölsäure (8 %) ein.

[0021] Bevorzugt leitet sich R von Ölsäure ab, d.h. der Fettsäureoligoester ist ein Trioleat.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Fettsäureoligoester der allgemeinen Formel (I) ein Glycerin-, 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1,3-propandiol-, vorzugsweise ein Trimethylolpropan-Triester, bei dem sich R von Palmitin-, Margarin-, Stearin-, Palmitolein-, Petroselin-, Öl-, Elaidin-, Vaccen-, oder Linolsäure oder Mischungen davon ableitet. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist der Fettsäureoligoester der allgemeinen Formel (I) ein Trimethylolpropan-triester, bei dem sich R von Ölsäure ableitet, d.h. einen Trimethylolpropan Trioleat.

[0022] Das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann mehr als einen Fettsäureoligoester gemäß 1) umfassen. Das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann wenigstens zwei Fettsäureoligoester wie in 1) beschrieben, aufweisen. Hier ist vorzugsweise wenigstens einer der Fettsäureoligoester ein Trimethylolpropantriester. Vorzugsweise ist wenigstens einer der Ester ein Trimethylolpropantriester, bei welchem R von einer C₁₆-C₁₈ Fettsäure abgeleitet ist. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nur einen Fettsäureoligoester, vorzugsweise einen C₁₆-C₁₈ Fettsäureoligoester von Trimethylolpropan.

[0023] Die Fettsäureoligoester des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels der Erfindung sollen bevorzugt wasserlöslich sein. Je nach Struktur und Eigenschaften des KW-Gerüsts und der Fettsäure, von der sich R ableitet, kann es nötig sein, die Wasserlöslichkeit des Fettsäureesters zu modifizieren. Im Wesentlichen kann jedes Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolstrukturfragment eingesetzt werden, das den gewünschten Wasserlöslichkeitsgrad liefert. Geeignete Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolstrukturfragmente sind bevorzugt Strukturfragmente aus Ethylenoxideinheiten und Strukturfragmente aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten, mit einem maximalen Anteil von 50 Gew.-% an Propylenoxid-Einheiten, insbesondere einem maximalen Anteil von 40 Gew.-% an Propylenoxid-Einheiten, besonders bevorzugt einem maximalen Anteil von 30 Gew.-% an Propylenoxid-Einheiten, bezogen auf das Gewicht des besagten Strukturfragments.

[0024] EO steht für einen Ethylenoxy-Rest abgeleitet von Ethylenoxid und PO steht für einen Propylenoxy-Rest abgeleitet von Propylenoxid.

[0025] Für jeden Rest unabhängig bedeuten k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO und stehen unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250. k und h können beispielsweise für jeden Rest unabhängig und unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 350, von 1 bis 200, von 1 bis 180, von 1 bis 160, von 1 bis 150, von 1 bis 130, von 1 bis 120, von 1 bis 100, stehen.

[0026] Für jeden Rest unabhängig bedeuten a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO und unabhängig voneinander stehen für 0 oder eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250. a und b können beispielsweise für jeden Rest unabhängig und unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 400, von 1 bis 300, von 1 bis 200, von 1 bis 150, von 1 bis 125, von 1 bis 115.

[0027] Die Gesamtanzahl der EO- und PO-Einheiten, d.h. (alle a + alle b + alle k + alle h), pro Fettsäureester der Formel (I) liegt vorzugsweise bei einem Wert von 50 bis 2000, insbesondere von 50 bis 1000, besonders bevorzugt von 30 bis 700, weiter bevorzugt von 50 bis 800, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 750, weiter bevorzugt von 120 bis 700. Vorzugsweise liegt die Gesamtanzahl der EO- und PO-Einheiten pro Fettsäureester der Formel (I) bei einem Wert von 50 bis 350, beispielsweise bei 150.

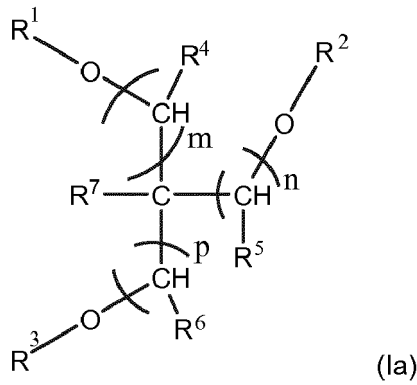
[0028] Bevorzugt liegt das Verhältnis aller EO-Einheiten in Verbindungen der Formel (I) zur Anzahl aller PO Einheiten im Bereich von 500:1 bis 2:1, insbesondere im Bereich von 250:1 bis 2:1, besonders im Bereich von 180:1 bis 3:1 oder von 100:1 bis 3:1, bevorzugt im Bereich von 50:1 bis 5:1, besonders bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 10:1, beispielsweise 12:1.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Anzahl aller EO-Einheiten im erfindungsgemäßen Triester größer als die Anzahl aller PO-Einheiten. Bevorzugt beträgt die Gesamtzahl aller EO-Einheiten 10 bis 2000, insbesondere 50 bis 1000, bevorzugt 80 bis 180, beispielsweise 120. Bevorzugt beträgt die Gesamtzahl aller PO-Einheiten 0 bis 5000 oder 0 bis 2000, insbesondere 3 bis 500 oder bis 100, bevorzugt 6 bis 60 oder 6 bis 30, insbesondere 8 bis 15, beispielsweise 10.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat der 1) wenigstens eine Fettsäureoligoester die Formel (Ia)

5

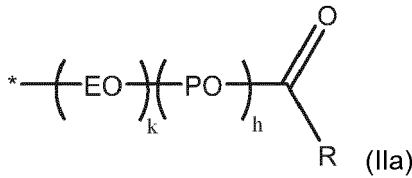
10



15 worin

- R¹, R² und R³ jeweils unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (IIa) stehen,

20



25

worin

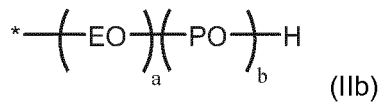
30

- EO für einen Ethylenoxy-Rest abgeleitet von Ethylenoxid steht,
- PO für einen Propylenoxy-Rest abgeleitet von Propylenoxid steht,
- für jeden Rest unabhängig k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 500, insbesondere von 0 bis 250, stehen,
- R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₄-C₄₉-Kohlenwasserstoffrest steht,

35

- R⁷ aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -O-R⁸, ein gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen -O-R⁸ substituiertes C₁- oder C₂-C₅ Alkyl, wobei jedes R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht,

40



45

- für jeden Rest unabhängig a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für 0 oder eine Zahl von 20 bis 500, insbesondere von 50 bis 250, stehen,

50

55

- m, n, und p unabhängig voneinander für 0, 1, 2, oder 3 stehen,
- die Summe von m + n + p ≥ 2 ist,
- m, n, p und R⁷ so gewählt sind, dass das resultierende Kohlenwasserstoffgerüst 3 bis 8 Kohlenstoffatome besitzt,
- R⁴ für ein Wasserstoffatom oder falls m > 1 jedes R⁴ unabhängig voneinander für H oder -O-R⁹ steht, wobei jedes R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR¹-Gruppe und eine -OR⁹-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind,
- R⁵ für ein Wasserstoffatom oder falls n > 1 jedes R⁵ unabhängig voneinander für H oder -O-R¹⁰ steht, wobei jedes R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR²-Gruppe und eine -OR¹⁰-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind,
- R⁶ für ein Wasserstoffatom oder falls p > 1 jedes R⁶ unabhängig voneinander für H oder -O-R¹¹ steht, wobei jedes R¹¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR³-Gruppe und eine -OR¹¹-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind,

mit der Maßgabe, dass nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt an das Kohlenwasserstoffgerüst gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen.

[0031] In den Formeln (Ia), (IIa) und (IIb) sind EO und PO sowie R, a, b, k, und h wie oben für Formel (I) definiert.

[0032] In der Struktur (Ia) steht R^7 für einen Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus H, -OH, -OR⁸, ein gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen -OR⁸ substituiertes C₁- oder C₂-C₅ Alkyl, wobei jedes R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht. Unter dem Begriff C₁- oder C₂-C₅ Alkyl ist eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe zu verstehen. C₁- oder C₂-C₅ Alkyl kann aus der Gruppe bestehend aus einem Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-, t-Butyl-, n-Pentyl-, t-Pentyl-, Neopentyl-, (2,2-Dimethylpropyl-), Isopentyl-, (3-Methylbutyl-), s-Pentyl-, (1-Methylbutyl-), und 3-Pentyl-, (1-Ethylpropyl-) Rest ausgewählt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform steht R^7 für einen Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus H, -OH, -OR⁸, ein C₁- oder C₂-C₅ Alkyl, In einer ganz bevorzugten Ausführungsform steht R^7 für einen Rest, der aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus H, einem C₁- oder C₂-C₅ Alkyl, In einer Ausführungsform ist R^7 aus der Gruppe ausgewählt bestehend aus H, einem Methylrest, einem Ethylrest, -OH, und -OR⁸. In einer Ausführungsform ist R^7 H. In einer Ausführungsform ist R^7 ein Methylrest. In einer Ausführungsform ist R^7 ein Ethylrest. Ist R^7 ein C₁- oder C₂-C₅ Alkyl-Rest können gegebenenfalls an R^7 ein oder mehrere Sauerstoffatome (jedes in der Form einer -OH oder -OR⁸ Gruppe) gebunden sein. Die Sauerstoffatome können sich an jeder möglichen Position des jeweiligen Rests befinden, wobei nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei an das Gerüst gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen. Der Rest R^7 kann beispielsweise für eine C₁- oder C₂-C₅ Alkylgruppe stehen, an die 0 bis g Sauerstoffatome substituiert sind, wobei g für die Anzahl der Kohlenstoffatome des Restes R^7 steht. In einer Ausführungsform steht R^7 für eine C₁- oder C₂-C₅ Alkylgruppe, an die ein Sauerstoffatom gebunden ist. In einer Ausführungsform steht R^7 für eine C₂-C₅ Alkylgruppe, an die zwei Sauerstoffatome gebunden sind. In einer Ausführungsform steht R^7 für eine C₂-C₅ Alkylgruppe, an die drei Sauerstoffatome gebunden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform steht R^7 für eine C₁- oder C₂-C₅ Alkylgruppe, an die keine Sauerstoffatome gebunden sind, insbesondere für Ethyl oder Methyl, ganz besonders bevorzugt für Ethyl.

[0033] In den mit m, n, und p bezeichneten Ketten stehen m, n, und p unabhängig voneinander für 0, 1, 2, oder 3, wobei die Summe aus m+n+p ≥ 2 ist und nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei an das Gerüst gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen dürfen.

[0034] R^4 steht für ein Wasserstoffatom oder falls m > 1 steht jedes R^4 unabhängig voneinander für H oder -OR⁹, wobei jedes R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR¹-Gruppe und eine -OR⁹-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind. Bevorzugt steht m für 0 oder 1 und damit R^4 für ein Wasserstoffatom.

[0035] R^5 steht für ein Wasserstoffatom oder falls n > 1 jedes R^5 unabhängig voneinander für H oder -OR¹⁰ steht, wobei jedes R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR²-Gruppe und eine -OR¹⁰-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind. Bevorzugt steht n für 0 oder 1 und damit R^5 für ein Wasserstoffatom.

[0036] R^6 steht für ein Wasserstoffatom oder falls p > 1 jedes R^6 unabhängig voneinander für H oder -OR¹¹, wobei jedes R¹¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR³-Gruppe und eine -OR¹¹-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind. Bevorzugt steht p für 0 oder 1 und damit R^6 für ein Wasserstoffatom.

[0037] Im Rahmen der obengenannten Einschränkungen kann unabhängig voneinander an jede der Methylengruppen der mit m, n, oder p bezeichneten Ketten auch ein Sauerstoffatom gebunden sein, d.h. innerhalb der obigen Grenzen können die Reste R^4 , R^5 , R^6 jeweils für -OR⁹, -OR¹⁰, -OR¹¹ stehen. Somit können an keine, eine, zwei, oder drei der Ketten mehr als ein Sauerstoffatom gebunden sein. In einer Ausführungsform ist an keine der mit m, n, und p bezeichneten Ketten ein Sauerstoffatom gebunden, d.h. alle der mit m, n, und p bezeichneten Ketten nur die in Struktur (Ia) dargestellten Sauerstoffatome aufweisen. In einer Ausführungsform ist an eine der mit m, n, und p bezeichneten Ketten mehr als ein Sauerstoffatom gebunden. In einer Ausführungsform sind an zwei der mit m, n, und p bezeichneten Ketten mehr als ein Sauerstoffatom gebunden. In einer Ausführungsform sind an alle drei der mit m, n, und p bezeichneten Ketten mehr als ein Sauerstoffatom gebunden.

[0038] In einer bevorzugten Ausführungsform betragen in jedem der Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander k und h mindestens 1 und in jedem der Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander k und h jeweils einen durchschnittlichen Wert von 1 bis 500, vorzugsweise von 1 bis 200, besonders von 1 bis 120, oder von 10 bis 120 betragen. Bevorzugt ist das Verhältnis zwischen k und h von 500:1 bis 1:500, vorzugsweise von 200:1 bis 1:200, besonders von 120:1 bis 1:120, oder von 120:10 bis 10:120 ist.

[0039] Bevorzugt geeignete Polyethylenglykol- und/oder Polypropylenglykolstrukturfragmente der Formeln (IIa) und (IIb) sind bevorzugt Strukturfragmente aus Ethylenoxideinheiten und Strukturfragmente aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten, mit einem maximalen Anteil von 50 Gew.-% an Propylenoxid-Einheiten, insbesondere einem maximalen Anteil von 40 Gew.-% an Propylenoxid-Einheiten, besonders bevorzugt einem maximalen Anteil von 30 Gew.-% an Propylenoxid-Einheiten, bezogen auf das Gewicht des besagten Strukturfragments.

[0040] Für jeden Rest unabhängig bedeuten k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO und stehen unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250. k und h können beispielsweise für jeden Rest unabhängig und unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 350, von 1 bis 200, von 1 bis 180, von 1 bis 160, von 1 bis 150, von 1 bis 130, von 1 bis 120, von 1 bis 100, stehen.

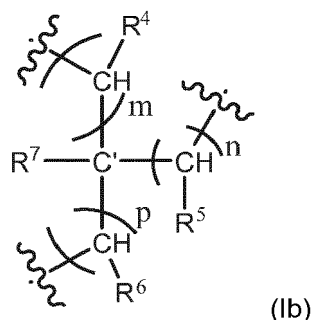
[0041] Für jeden Rest unabhängig bedeuten a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO und unabhängig voneinander stehen für 0 oder eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250. a und b können beispielsweise für jeden Rest unabhängig und unabhängig voneinander jeweils für eine Zahl von 1 bis 400, von 1 bis 300, von 1 bis 200, von 1 bis 150, von 1 bis 125, von 1 bis 115.

[0042] Die Gesamtanzahl der EO- und PO-Einheiten, d.h. (alle a + alle b + alle k + alle h), pro Fettsäureester der Formel (Ia) liegt vorzugsweise bei einem Wert von 50 bis 2000, insbesondere von 50 bis 1000, besonders bevorzugt von 30 bis 700, weiter bevorzugt von 50 bis 800, ganz besonders bevorzugt von 100 bis 750, weiter bevorzugt von 120 bis 700. Vorzugsweise liegt die Gesamtanzahl der EO- und PO-Einheiten pro Fettsäureester der Formel (Ia) bei einem Wert von 50 bis 350, beispielsweise bei 150.

[0043] Bevorzugt liegt das Verhältnis aller EO-Einheiten in Verbindungen der Formel (Ia) zur Anzahl aller PO Einheiten im Bereich von 500:1 bis 2:1, insbesondere im Bereich von 250:1 bis 2:1, besonders im Bereich von 180:1 bis 3:1 oder von 100:1 bis 3:1, bevorzugt im Bereich von 50:1 bis 5:1, besonders bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 10:1, beispielsweise 12:1.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Anzahl aller EO-Einheiten im erfindungsgemäßen Triester größer als die Anzahl aller PO-Einheiten. Bevorzugt beträgt die Gesamtzahl aller EO-Einheiten 10 bis 2000, insbesondere 50 bis 1000, bevorzugt 80 bis 180, beispielsweise 120. Bevorzugt beträgt die Gesamtzahl aller PO-Einheiten 0 bis 5000 oder 0 bis 2000, insbesondere 3 bis 500 oder bis 100, bevorzugt 6 bis 60 oder 6 bis 30, insbesondere 8 bis 15, beispielsweise 10.

[0045] In der Formel (Ib) entspricht das C'-Atom dem an R⁷ gebundenen C-Atom der Formel (Ia). Gemeinsam entsprechen alle über das C'-Atom direkt miteinander gebundenen Kohlenstoffatome und die direkt an sie gebundenen Wasserstoffatome der Formel (Ib) dem C₃-C₈ Kohlenwasserstoffgerüst KW der Formel (I). Dies stellt auch das Kohlenwasserstoffgerüst (Gerüst) der Formel (Ia) dar.



[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst (Formel (Ib) oder KW in Formel (I)) 3 bis 5, vorzugsweise 3 Sauerstoffatome gebunden. In einer Ausführungsform steht wenigstens eine, vorzugsweise eine der Bezeichnungen m, n, und p für 0. Bevorzugt steht wenigstens eine, vorzugsweise zwei, besonders bevorzugt drei der Bezeichnungen m, n, und p für 1. In einer bevorzugten Ausführungsform steht R⁷ für H oder einen Methyl-Rest, vorzugsweise für einen Ethyl-Rest.

[0047] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden und eine der Bezeichnungen m, n, und p steht für 0.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden und wenigstens eine, vorzugsweise zwei der Bezeichnungen m, n, und p stehen für 1.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden und alle der Bezeichnungen m, n, und p stehen für 1.

[0050] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden und R⁷ steht für einen Methyl- oder Ethyl-Rest, vorzugsweise für H.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden und R⁷ steht für H oder einen Methyl-Rest, vorzugsweise für einen Ethyl-Rest.

[0052] In einer bevorzugten Ausführungsform stehen alle der Bezeichnungen m, n, und p für 1 und R⁷ für einen Methyl- oder Ethyl-Rest, vorzugsweise für H.

[0053] In einer bevorzugten Ausführungsform stehen alle der Bezeichnungen m, n, und p für 1 und R⁷ steht für H oder einen Methyl-Rest, vorzugsweise für einen Ethyl-Rest.

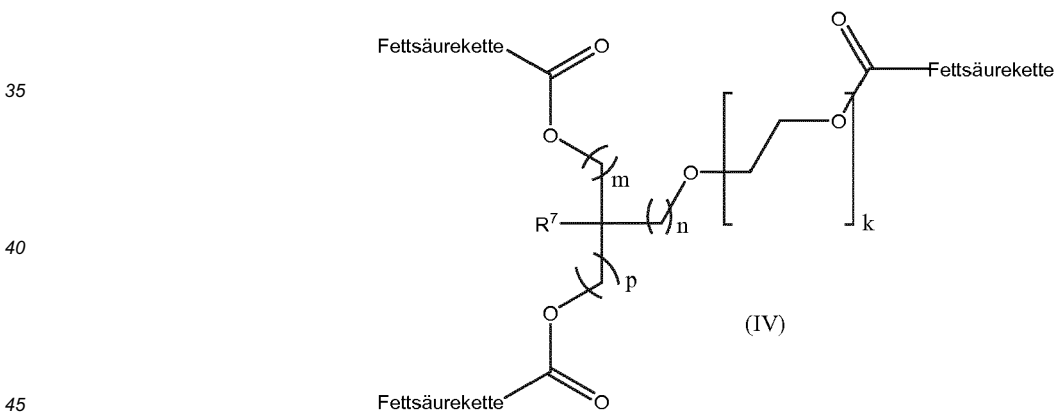
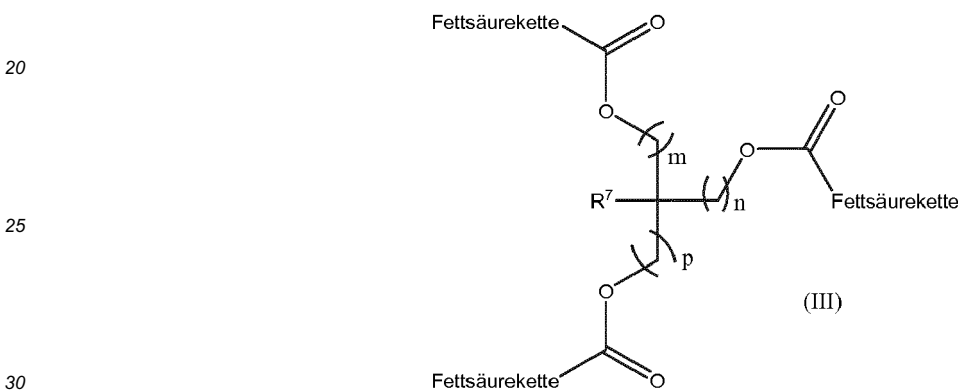
[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden; alle der Bezeichnungen m, n, und p für 1 und R⁷ steht für einen Methyl- oder Ethyl-Rest, vorzugsweise für H.

[0055] In einer bevorzugten Ausführungsform sind direkt an das gesamte C₃-C₈ Gerüst 3 Sauerstoffatome gebunden; alle der Bezeichnungen m, n, und p für 1 und R⁷ steht für H oder einen Methyl-Rest, vorzugsweise für einen Ethyl-Rest.

5 **[0056]** Im erfindungsgemäßen C₃-C₈ Gerüst liegen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt an das Gerüst gebundenen Sauerstoffatomen vor. Vorzugsweise liegen nicht mehr als 3 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt an das Gerüst gebundenen Sauerstoffatomen vor.

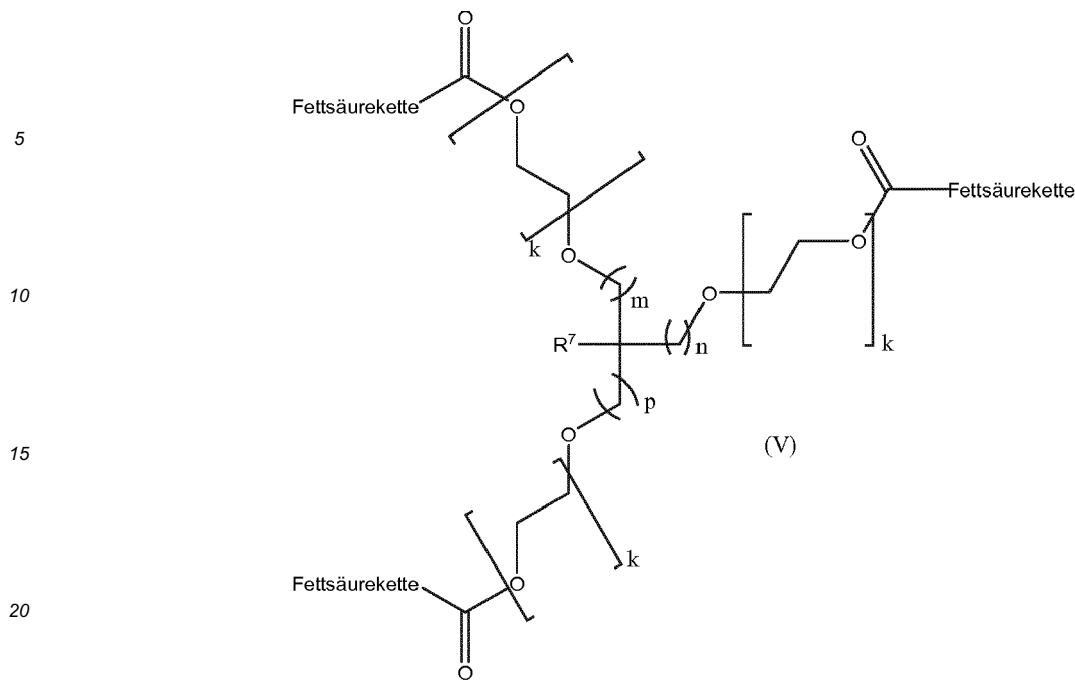
[0057] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stehen R⁴, R⁵, R⁶, und R⁷ für H und m, n, und p jeweils für 1. Besonders bevorzugt stehen R⁴, R⁵ und R⁶ für H, R⁷ für C₂ (Ethyl-Rest) und m, n und p jeweils für 1.

10 **[0058]** Die nachfolgenden Formeln (III), (IV) und (V) stellen Beispiele möglicher Konstellationen von Fettsäureoligoester der vorliegenden Erfindung dar. Beispielhaft sind m=n=p=1, R ein Ethyl-Rest und die Fettsäure Ölsäure. Erfindungsgemäß sind jede der erläuterten und exemplarisch gezeigten Strukturen (III), (IV) und (V) als ein Trimethylolpropan Trioleat zu verstehen. Gezeigt sind jeweils nur EO-Reste. Erfindungsgemäß umfasst sind jedoch auch solche Strukturen, in denen die einzelnen Fettsäureketten nicht durch EO-Reste allein sondern über PO-Reste allein oder bevorzugt über eine Struktureinheit aus EO-Resten und PO-Resten an das Kohlenwasserstoffgerüst (bevorzugt Trimethylpropan) gebunden sind.



50

55



[0059] Die Mengenangaben der enthaltenen Stoffe erfolgt in der vorliegenden Anmeldung sofern nicht anders definiert in Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Werden Bereiche angegeben, so sind auch die dazwischen befindlichen Werte als offenbart anzusehen.

[0060] Das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel der vorliegenden Erfindung enthält den 1) wenigstens einen Fettsäureester beispielsweise in einem Anteil von 0,1% Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, besonders von 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, oder von 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% basierend auf dem Gesamtgewicht des Mittels.

[0061] Weiterhin umfasst das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel der vorliegenden Erfindung 2) mindestens ein Tensid, das kein Fettsäureoligoester gemäß 1) ist. Dies bedeutet, dass das erfindungsgemäße Mittel ein Tensid oder Mischungen unterschiedlicher Tenside umfassen kann. Das mindestens ein Tensid, das kein Fettsäureoligoester gemäß 1) ist, kann ein anionisches, nichtionisches, kationisches, oder zwitterionisches Tensid sein. Das erfindungsgemäße Mittel kann daher Mischungen dieser unterschiedlichen Tensidklassen enthalten. Seifen werden im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht zu den Tensiden gezählt.

[0062] Als anionisches Tensid (Aniontensid) werden vorzugsweise Sulfonate, Sulfate, Alkylphosphate, anionische Silikontenside und Mischungen daraus eingesetzt.

[0063] Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonate, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C_{12-18} -Alkansulfonate und die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

[0064] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10-20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12-16} -Alkylsulfate und C_{12-15} -Alkylsulfate sowie C_{14-15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

[0065] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0066] Als Seifen geeignet sind Fettsäureseifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0067] Die anionischen Tenside sowie die Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natriumsalze vor. Weitere bevorzugte

Gegenionen für die anionischen Tenside sind auch die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin oder Methylethylamin.

[0068] Nichtionische Tenside im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind beispielsweise Fettalkoholalkoxylate. Diese können einen linearen oder verzweigten Alkylrest aufweisen. Der Alkoxylierungsgrad beträgt vorzugsweise 3 bis 9 Alkoxygruppen (AO) pro Mol Fettalkohol. Weitere nichtionische Tenside sind beispielsweise Fettalkohole mit mehr als 12 EO (Ethoxygruppen). Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14EO, 25 EO, 30 EO oder 40EO. Weitere geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, N-Methylglucamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide und Mischungen hieraus.

[0069] Das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel weist vorzugsweise einen pH-Wert (bei 20 °C) im alkalischen Bereich auf. Vorzugsweise liegt er im Bereich von 7,5 bis 11,0, bevorzugt von 7,8 bis 10,0, weiter bevorzugt von 8,0 bis 9,0.

[0070] Das mindestens eine Tensid des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels der vorliegenden Erfindung, das kein Fettsäureoligoester gemäß 1) ist, kann auch kationische und/oder zwitterionische Tenside umfassen. Aus anwendungstechnischer Sicht enthält das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel bevorzugt ausschließlich nichtionische und anionische Tenside. Optional enthaltene kationische und/oder zwitterionische Tenside sind in der Literatur ausführlich beschrieben und dem Fachmann somit hinlänglich bekannt.

[0071] Das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung enthält das mindestens eine Tensid 2) in einem Anteil von beispielsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders von 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, ganz besonders von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, am bevorzugtesten von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils basierend auf dem Gesamtgewicht des Mittels.

[0072] Erfindungsgemäß kann das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel neben den Komponenten 1) und 2) weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrigen Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümzusammensetzungen, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Soil-Release-Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, weitere antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten, hautpflegenden Mittel, Waschkraft-verstärkenden Polymer ("Booster-Polymere") sowie UV-Absorber.

[0073] Besonders bevorzugte zusätzliche Inhaltsstoffe sind Gerüststoffe, Enzyme, Elektrolyte, nichtwässrige Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Parfümzusammensetzungen, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotope, Schauminhibitoren, Soil-Release-Polymere, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, weichmachenden Komponenten, UV-Absorber sowie Mischungen daraus.

[0074] Als Gerüststoffe, die in dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

[0075] Organische Gerüststoffe, welche in dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel vorhanden sein können, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), Methylglycindiessigsäure (MGDA) und deren Abkömmlinge sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

[0076] Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet. Dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, zum Beispiel solche mit einer relativen Molekülmasse von 600 bis 750.000 g / mol.

[0077] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1.000 bis 15.000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1.000 bis 10.000 g / mol, und besonders bevorzugt von 1.000 bis 5.000 g / mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0078] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0079] Bevorzugt werden allerdings lösliche Gerüststoffe, wie beispielsweise Acrylpolymeren mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g / mol in den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt.

[0080] Als Zusatzstoff kann das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel der Erfindung mindestens ein Enzym

enthalten. Besonders geeignet sind Cellulasen. Für Cellulasen können synonyme Begriffe verwendet werden, insbesondere Endoglucanase, Endo-1,4-beta-Glucanase, Carboxymethylcellulase, Endo-1,4-beta-D-Glucanase, beta-1,4-Glucanase, beta-1,4-Endoglucanhydrolase, Celludextrinase oder Avicelase. Entscheidend dafür, ob ein Enzym eine Cellulase im Sinne der Erfindung ist, ist deren Fähigkeit zur Hydrolyse von 1,4- β -D-glucosidischen Bindungen in Cellulose.

[0081] Erfindungsgemäß konfektionierbare Cellulasen (Endoglucanasen, EG) umfassen beispielsweise die pilzliche, Endoglucanase(EG)-reiche Cellulase-Präparation beziehungsweise deren Weiterentwicklungen, die von dem Unternehmen Novozymes unter dem Handelsnamen Celluzyme® angeboten wird. Die ebenfalls von dem Unternehmen Novozymes erhältlichen Produkte Endolase® und Carezyme® basieren auf der 50 kD-EG, beziehungsweise der 43 kD-EG aus *Humicola insolens* DSM 1800. Weitere einsetzbare Handelsprodukte dieses Unternehmens sind Cellusoft®, Renozyme® und Celluclean®. Weiterhin einsetzbar sind beispielsweise Cellulasen, die von dem Unternehmen AB Enzymes, Finnland, unter den Handelsnamen Ecostone® und Biotouch® erhältlich sind, und die zumindest zum Teil auf der 20 kD-EG aus *Melanocarpus* basieren. Weitere Cellulasen von dem Unternehmen AB Enzymes sind Econase® und Ecopulp®. Weitere geeignete Cellulasen sind aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 und CBS 669.93, wobei die aus *Bacillus* sp. CBS 670.93 von dem Unternehmen Danisco/Genencor unter dem Handelsnamen Puradax® erhältlich ist. Weitere verwendbare Handelsprodukte des Unternehmens Danisco/Genencor sind "Genencor detergent cellulase L" und Indige®Neutra.

[0082] Auch durch Punktmutationen erhältliche Varianten dieser Enzyme können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Cellulasen sind *Thielavia terrestris* Cellulasevarianten, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 98/12307 offenbart sind, Cellulasen aus *Melanocarpus*, insbesondere *Melanocarpus albomyces*, die in der internationalen Offenlegungsschrift WO 97/14804 offenbart sind, Cellulasen vom EGIII-Typ aus *Trichoderma reesei*, die in der europäischen Patentanmeldung EP 1 305 432 offenbart sind bzw. hieraus erhältliche Varianten, insbesondere diejenigen, die offenbart sind in den europäischen Patentanmeldungen EP 1240525 und EP 1305432, sowie Cellulasen, die offenbart sind in den internationalen Offenlegungsschriften WO 1992006165, WO 96/29397 und WO 02/099091. Auf deren jeweilige Offenbarung wird daher ausdrücklich verwiesen bzw. deren diesbezüglicher Offenbarungsgehalt wird daher ausdrücklich in die vorliegende Patentanmeldung mit einbezogen.

[0083] Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulase mindestens eine Cellulase aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältlich 20K-Cellulase oder solcher, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist.

[0084] Die aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältliche 20K-Cellulase ist aus der internationalen Patentanmeldung WO 97/14804 bekannt. Sie besitzt wie dort beschrieben ein Molekulargewicht von etwa 20 kDa und weist bei 50 °C im pH-Bereich von 4 bis 9 mindestens 80% ihrer maximalen Aktivität auf, wobei noch fast 50% der maximalen Aktivität bei pH 10 erhalten bleiben. Sie kann, wie ebenfalls dort beschrieben, aus *Melanocarpus albomyces* isoliert und in gentechnisch hergestellten *Trichoderma reesei*-Transformanten produziert werden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung brauchbar sind auch Cellulasen, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) zur 20K-Cellulase aufweisen.

[0085] K20-Cellulase wird vorzugsweise in solchen Mengen verwendet, dass eine erfindungsgemäße Zusammensetzung eine cellulolytische Aktivität von 1 NCU/g bis 500 NCU/g (bestimmbar durch die Hydrolyse von 1-gewichtsprozentiger Carboxymethylcellulose bei 50 °C und neutralem pH und Bestimmung der dabei freigesetzten reduzierenden Zucker mittels Dinitrosalicylsäure, wie von M.J.Bailey et al. in *Enzyme Microb. Technol.* 3: 153 (1981) beschrieben; 1 NCU definiert die Enzymmenge, die reduzierenden Zucker in einer Menge erzeugt, die 1 nmol Glukose pro Sekunde entspricht), insbesondere von 2 NCU/g bis 400 NCU/g und besonders bevorzugt von 6 NCU/g bis 200 NCU/g aufweist. Daneben kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung gegebenenfalls noch weitere Cellulasen enthalten.

[0086] Es ist erfindungsgemäß wiederum besonders bevorzugt, zusätzlich zu mindestens einer ersten Cellulase aus *Melanocarpus* sp. oder *Myriococcum* sp. erhältlich 20K-Cellulase oder solcher, die eine Homologie von über 80% (zunehmend bevorzugt von über 81%, 82%, 83%, 84%, 85%, 86%, 87%, 88%, 89%, 90%, 90,5%, 91%, 91,5%, 92%, 92,5%, 93%, 93,5%, 94%, 94,5%, 95%, 95,5%, 96%, 96,5%, 97%, 97,5%, 98%, 98,5%, 99,0%, 99,1%, 99,2%, 99,3%, 99,4%, 99,5%, 99,6%, 99,7%, 99,8%, 99,9%) dazu aufweist mindestens eine weitere von der ersten Cellulase verschiedene zweite Cellulase einzusetzen.

[0087] Diese zweite und jede weitere, von der ersten verschiedenen Cellulase, können im Stand der Technik beschriebene Cellulasen sein. Vorzugsweise ist es eine Cellulase, welche aus *Humicola insolens* (*Humicola grisea* var. *Thermoidea*) und insbesondere aus dem Stamm *Humicola* DSM 1800 erhältlich ist. Weiterhin können solche Cellulasen Bestandteil der erfindungsgemäßen flüssigen Zusammensetzung sein, welche ein Molekulargewicht von 50 kDa und

einen isoelektrischen Punkt von 5,5 bei einer Anzahl von 415 Aminosäuren aufweisen und aus Humicola insolens gewonnen werden. Entsprechende Cellulasen sind beispielsweise in WO 96/27649 A1 beschrieben. Die dortige Offenbarung auf den Seiten 4 und 5 unter der Überschrift "Cellulase enzymes" wird ausdrücklich in die vorliegende Anmeldung mit einbezogen.

[0088] Im Allgemeinen können die in einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen Enzyme an Trägerstoffe adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen.

[0089] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können die erhaltenen Enzyme in jeder nach dem Stand der Technik etablierten Form zugesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren versetzt. In einer alternativen Darreichungsform können die Enzyme auch verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem, vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind, oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

[0090] Der Anteil an Cellulase im erfindungsgemäßen flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 Gew.-% bis 4 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem Bicinchonsäure-Verfahren (BCA-Verfahren, Pierce Chemical Co., Rockford, IL) oder dem Biuret-Verfahren (A.G. Gornall, C.S. Bardawill und M.M. David, J. Biol. Chem. 177, 751-766, 1948) bestimmt werden.

[0091] Das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann neben oder anstelle der Cellulase weitere im Stand der Technik bekannte Enzyme oder Mischungen aus Enzymen. Geeignet sind insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen wie der Proteasen, (Poly)Esterasen, Lipasen, Amylasen, Glykosylhydrolasen, Hemicellulasen, Pektatlyase, Xyloglucanase, Cutinasen, β -Glucanasen, Oxidasen, Peroxidasen, Mannanasen, Perhydrolasen, Oxireduktasen und/oder Laccasen.

[0092] Die Menge an Enzym bzw. an den Enzymen beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,12 bis etwa 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel. Die Enzyme werden bevorzugt als Enzymflüssigformulierung(en) eingesetzt.

[0093] Ist das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel flüssig, weist es bevorzugt eine Fließgrenze auf. Die Fließgrenze bezeichnet die kleinste Spannung (Kraft pro Fläche), oberhalb derer ein plastischer Stoff sich rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält. Sie wird daher in Pascal (Pa) angegeben. Die Fließgrenze des erfindungsgemäßen Mittels liegt insbesondere bei 25 °C im Bereich von 0,1 bis 1,0 Pa, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,9 Pa, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 0,8 Pa. Die Fließgrenze wird erfindungsgemäß durch Messung mit einem Rheometer, insbesondere mit einem Rheometer AR 1000-N der Firma Texas Instruments, bei einer Temperatur von 25°C bestimmt. Das Rheometer AR 1000-N ist ein absolut messendes Rheometer. Die von dem Rheometer AR 1000-N ausgegebenen Messwerte werden zudem abhängig von den verwendeten Messgeometrien mit entsprechenden Korrekturfaktoren korrigiert, so dass das verwendete Rheometer AR 1000-N von der Messgeometrie unabhängige und verlässliche, absolute Messwerte ermittelt.

[0094] Ein erfindungsgemäßes, flüssiges Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann als zusätzlichen Inhaltsstoff, insbesondere wenn es eine Fließgrenze aufweist, dispergierte Partikel, deren Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung vorzugsweise 1 bis 2000 μm beträgt, enthalten. Partikel können im Sinne dieser Erfindung Kapseln, Abrasivstoffe als auch Pulver, Granulate oder Compounds von in dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel unlöslichen Verbindungen sein, wobei Kapseln bevorzugt sind.

[0095] Unter dem Begriff "Kapsel" werden einerseits Aggregate mit einer Kern-Hülle-Struktur und andererseits Aggregate mit einer Matrix verstanden. Kern-Hülle-Kapseln enthalten mindestens einen festen oder flüssigen Kern, der von mindestens einer kontinuierlichen Hülle, insbesondere einer Hülle aus Polymer(en), umschlossen ist.

[0096] Im Inneren der Kapseln können empfindliche, chemisch oder physikalisch inkompatible sowie flüchtige Komponenten (= Wirkstoffe) des flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels lager- und transportstabil eingeschlossen werden. In den Kapseln können sich beispielsweise optische Aufheller, Tenside, Komplexbildner, Farb- und Duftstoffe, Antioxidantien, Gerüststoffe, Enzyme, Enzym-Stabilisatoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Vergrauungsinhibitoren, Antiredepositionsmittel, pH-Stellmittel, Elektrolyte, Waschkraftverstärker, Vitamine, Proteine, Schauminhhibitoren und UV-Absorber befinden. Die Füllungen der Kapseln können Feststoffe oder Flüssigkeiten in Form von Lösungen oder Emulsionen beziehungsweise Suspensionen sein.

[0097] Die Kapseln können im herstellungsbedingten Rahmen eine beliebige Form aufweisen, sie sind jedoch bevorzugt näherungsweise kugelförmig. Ihr Durchmesser entlang ihrer größten räumlichen Ausdehnung kann je nach den in

ihrem Inneren enthaltenen Komponenten und der Anwendung zwischen 1 μm und 2000 μm liegen.

[0098] Alternativ können auch Partikel eingesetzt werden, die keine Kern-Hülle-Struktur aufweisen, sondern in denen der Wirkstoff in einer Matrix aus einem Matrix-bildenden Material verteilt ist. Solche Partikel werden auch als "Matrixpartikel" bezeichnet.

[0099] Die Matrixbildung erfolgt bei diesen Materialien beispielsweise über Gelierung, Polyanion-Polykation-Wechselwirkungen oder Polyelektrolyt-Metallion-Wechselwirkungen und ist im Stand der Technik genauso wie die Herstellung von Partikeln mit diesen Matrix-bildenden Materialien wohl bekannt. Ein beispielhaftes Matrix-bildendes Material ist Alginat. Zur Herstellung Alginat-basierter Partikel wird eine wässrige Alginat-Lösung, welche auch den einzuschließenden Wirkstoff beziehungsweise die einzuschließenden Wirkstoffe enthält, vertropft und anschließend in einem Ca^{2+} -Ionen oder Al^{3+} -Ionen enthaltendem Fällbad ausgehärtet. Alternativ können anstelle von Alginat andere, Matrix-bildende Materialien eingesetzt werden.

[0100] Die Kapseln können stabil in den flüssigen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmitteln dispergiert werden. Stabil bedeutet, dass die Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von mindestens 4 Wochen und bevorzugt von mindestens 6 Wochen stabil sind, ohne dass die Partikel in dem Mittel aufrahmen oder sedimentieren.

[0101] Die Freisetzung der Wirkstoffe aus den Kapseln erfolgt üblicherweise durch Zerstörung der Hülle beziehungsweise der Matrix infolge mechanischer, thermischer, chemischer oder enzymatischer Einwirkung.

[0102] Wenn flüssig, enthalten die Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel in einer bevorzugten Ausführungsform Kapseln in denen ein oder mehrere Duftstoffe enthalten sind.

[0103] Wenn die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel flüssig sind, enthalten sie vorzugsweise Wasser als Hauptlösungsmittel. Daneben können dem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel zugesetzt werden. Geeignete nichtwässrige Lösungsmittel umfassen ein- oder mehrwertige Alkohole, Alkanolamine oder Glykoether, in einem solchen Konzentrationsbereich, in dem sie mit Wasser mischbar sind. Vorzugsweise werden die Lösungsmittel ausgewählt aus Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Butanolen, Glykol, Propandiol, Butandiol, Methylpropandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglykol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmethylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethylether, Propylenglykolethylether, Propylenglykolpropylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether, Methoxytriglykol, Ethoxytriglykol, Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylenglykol-t-butylether, Di-n-octylether sowie Mischungen dieser Lösungsmittel. Es ist allerdings bevorzugt, dass das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel einen Alkohol, insbesondere Ethanol und/oder Glycerin, in Mengen zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel enthält.

[0104] Das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel kann in vorkonfektionierten Behältern (Pouches) bereitgestellt werden. Hierdurch können Wirkstoffe voneinander getrennt verpackt werden. Weiterhin ist die Dosierung für einen Wasch- oder Reinigungs- oder Vorbehandlungsgang optimal. Damit die enthaltenen Waschmittel und/oder Reinigungsmittel und/oder Vorbehandlungsmittel dann auch wirksam mit den zu reinigenden Gegenständen in Kontakt kommen, müssen die jeweiligen Behälter wasserlöslich sein.

[0105] Bevorzugt umfassen die Behälter wenigstens ein wasserlösliches Material. Bevorzugt bestehen sie aus einem wasserlöslichen Material. Wasserlöslich im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass sich das Material in Wasser auflöst oder darin dispergiert.

Das wasserlösliche oder wasserdispergierbare Material kann ein Polymer, ein Copolymer oder Mischungen dieser umfassen. Bevorzugte wasserlösliche Materialien umfassen vorzugsweise mindestens anteilsweise wenigstens eine Substanz aus der Gruppe bestehend aus (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, mit Sulphat, Carbonat und/oder Citrat substituierte Polyvinylalkohole, Polyalkylenoxide, Acrylamide, Celluloseester, Celluloseether, Celluloseamide, Cellulose, Polyvinylacetate, Polycarbonsäuren und deren Salze, Polyaminosäuren oder Peptide, Polyamide, Polyacrylamide, Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure, Copolymere von Acrylamiden und (Meth)Acrylsäure, Polysaccharide, wie beispielsweise Stärke oder Guar-Derivate, Gelatine und unter den INCI Bezeichnung Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 auf. Besonders bevorzugt ist das wasserlösliche Material ein Polivinylalkohol. Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

[0106] Die Fettsäureoligoester der vorliegenden Erfindung können mittels unterschiedlicher, dem Fachmann bekannten, Methoden hergestellt werden. Beispielsweise können die jeweiligen Fettsäuren, die im Kohlenwasserstoffgerüst enthaltenen Mono- oder Polyole sowie Mono- oder Polyole, die das gewünschte EO und/oder PO Strukturfragment enthalten, miteinander zur Reaktion gebracht werden. Alternativ können die Fettsäureoligoester der vorliegenden Erfindung vorzugsweise mittels Alkoxylierung der Fettsäureester mit Mono- oder Polyolen, die das gewünschte EO und/oder PO Strukturfragment enthalten, erhalten.

[0107] Die Herstellung des erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels erfolgt mittels üblicher und bekannter Methoden und Verfahren. So können beispielsweise die Bestandteile des Wasch-, Reinigungs-

oder Vorbehandlungsmittels in Rührkesseln vermischt werden, wobei Wasser, nicht wässriges Lösungsmittel, saure Komponenten sowie der 1) wenigstens eine Fettsäureoligoester und das 2) wenigstens eine Tensid vorgelegt werden. Anschließend werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt. Möglich ist auch die Herstellung in einem kontinuierlichen Verfahren oder in einem kombinierten Chargen-kontinuierlichen-Verfahren.

[0108] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels umfassend einen Verfahrensschritt, in dem der wenigstens eine Fettsäureoligoester 1) und das wenigstens eine Tensid 2) gemischt werden.

[0109] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Textilien oder Oberflächen unter Verwendung einem erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels umfassend einen Verfahrensschritt, in dem das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel mit einem Textil oder einer Oberfläche in Kontakt gebracht wird.

[0110] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Fettsäureoligoesters in einem Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel zur Verringerung des Kraftaufwandes beim Bügeln von Textilien mit einem Bügeleisen.

[0111] Bei Textilien im Sinne der vorliegenden Erfindung handelt es sich insbesondere um textile Flächengebilde, wie beispielsweise Bekleidungsstücke, Bad- oder Wäschetextilien. Diese können natürliche und/oder synthetische Fasern, wie beispielsweise Seide, Leinen, Baumwolle, Polyester, Polyamid oder Acetatfasern umfassen. Die Fasern können behandelt oder unbehandelt sein. Es sind weiterhin solche textile Flächengebilde umfasst, die aus gewebten oder nicht gewebten Materialien wie beispielsweise Filzen oder Vliesstoffe bestehen. Ein herausragender Effekt wurde auf Textilien mit Anteil an Baumwolle festgestellt.

[0112] Es wurde gefunden, dass der Einsatz des Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels der vorliegenden Erfindung zu einer glatteren Oberfläche der behandelten Textilien führt im Vergleich zur Oberfläche von Textilien, die mit Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmitteln behandelt werden, die keine erfindungsgemäße Fettsäureoligoester aufweisen.

[0113] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle oben genannten Ausführungsformen bzw. bevorzugten Ausführungsformen bzw. die jeweils beschriebenen Merkmale auch einzeln miteinander kombiniert werden.

[0114] Im nachfolgenden Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel exemplarisch erläutert.

Beispiele:

[0115] Sofern nicht anders festgelegt sind alle Prozesse und Parametermessungen bei Raumtemperatur (20 bis 25 °C) durchgeführt worden.

[0116] Es wurden die unten stehenden Rezepturen hergestellt, in welchen der Einfluss von Fettsäureoligoestern als Bügelerleichterung untersucht wurde.

Beispiel 1: Zusammensetzung der Waschmittel

	Beispielrezeptur 1 [Gew.-%]	Beispielrezeptur 2 [Gew.-%]
Wasser	ad 100	ad 100
Borsäure	0,5	0,5
Zitronensäure	0,2	0,2
Fettsäureoligoester	-	1,0
Natriumchlorid	1,8	1,8
C ₁₀₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonsäure, C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol-ethersulfat im Gewichtsverhältnis 1:1	5,7	5,7
Niotensid (C12-18-Fettalkoholether)	3,3	3,3
Palmkernölfettsäure	0,5	0,5
NaOH	0,6	0,6
Diethylentriamin penta(methylen phosphonsäure), Hepta Natriumsalz	0,2	0,2
Schaumbrecher	0,04	0,04

EP 3 127 996 A1

(fortgesetzt)

	Beispielrezeptur 1 [Gew.-%]	Beispielrezeptur 2 [Gew.-%]
Enzyme (Amylase, Protease, Cellulase, Mannanase, Lipase)	0,4	0,4
Parfum	1,3	1,3
Farbstoff	0,002	0,002

[0117] Als Fettsäureoligoester wurde Arlypon® TT von der Firma BASF eingesetzt. Arlypon® TT ist aus der Literatur als Verdicker in Shampoos, Duschgelen und Badeschäumen bekannt, das sowohl assoziative als auch micellare Verdickung vereint.

[0118] Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel (Rezepturen 1 und 2) betrug 8,3.

Beispiel 2: Bestimmung des Kraftaufwandes beim Bügeln durch Messung des Reibungswiderstandes

[0119] Unterschiedliche weiße Gewebe (WFK 10A und WFK 20A) wurden in einer Miele Waschmaschine Typ 318 bei 16°d und 40°C im Programm "Pflegeleicht" fünf Mal gewaschen und getrocknet. Die Gewebe sind von "wfk Testgewebe GmbH" kommerziell erhältlich. Gewebe WFK 10 A wird von "wfk Testgewebe GmbH" als "Standard Cotton" (Standard Baumwolle) und WFK 20A als "Polyester/Cotton (65 %/35 %)" (Polyester/Baumwolle 65 %/35%).

[0120] Zur Messung des Reibungswiderstandes wurde ein Gerät Zwick Z010 eingesetzt und mit dessen Hilfe der Widerstand bestimmt, den eine textile Fläche einer Reibbeanspruchung durch einen Reibkörper entgegensetzt.

Prüfbedingungen:

Probenbreite:	100 mm
Probenlänge:	250 mm
Prüflänge (Reibweg):	100 mm
Gewicht des Reibkörpers:	175 g
Material des Reibkörpers:	Teflon
Maße des Reibkörpers:	71 mm x 56 mm (Auflagefläche auf Probe)
Prüfgeschwindigkeit:	300 mm/min
Prüfrichtung:	waagrecht

[0121] Der Teflonreibkörper wurde am Ende einer Probe mittig positioniert, so daß er vollständig auf der Probe aufliegt. Durch Starten des Zugprüfgerätes wurde der Reibkörper waagrecht zum anderen Ende der Messprobe bewegt. Während des Weges wurde die aufgewendete Kraft gemessen und ein Kraft/Längenänderungs-Diagramm aufgenommen. Je weniger Kraft man benötigt, um den Reibkörper über das Textil zu bewegen, desto glatter ist die Oberfläche des Textils.

[0122] Die folgenden Ergebnisse stellen jeweils einen Mittelwert von 6 Messungen dar.

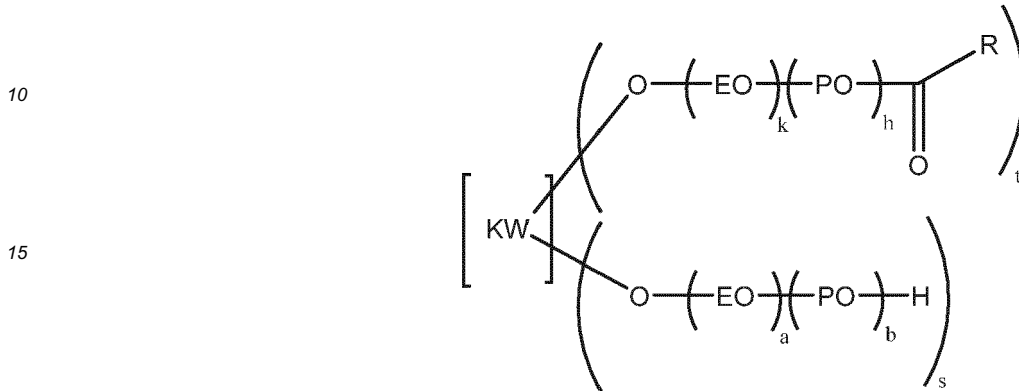
Rezepturen	Reibungswiderstand auf WFK 10A Gewebe [cN]	Reibungswiderstand auf WFK 20A Gewebe [cN]
vor dem Waschen	29,4	32,2
Rezeptur 1 ohne Fettsäureoligoester (Vergleichsbeispiel)	39,5	36,3
Rezeptur 2 (erfindungsgemäß)	31,0	34,5

[0123] Bei allen Geweben ist eine Verringerung des Reibungswiderstandes zu erkennen, wenn das Waschmittel mit dem erfindungsgemäßen Fettsäureoligoester eingesetzt wird. Diese Verbesserung ist besonders herausragend an dem Gewebe WFK 10A.

Patentansprüche

1. Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel umfassend

5 1) wenigstens einen Fettsäureoligoester der Formel (I)



worin

- 25
- KW für ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst mit einer Anzahl z an Kohlenstoffatomen von 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 steht, und wobei jedes Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts an nicht mehr als ein Sauerstoffatom direkt gebunden ist,
 - EO für einen Ethylenoxy-Rest abgeleitet von Ethylenoxid steht,
 - PO für einen Propylenoxy-Rest abgeleitet von Propylenoxid steht,
 - für jeden Rest unabhängig k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
 - für jeden Rest unabhängig a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für 0 oder eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
 - R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₄-C₄₉-Kohlenwasserstoffrest steht,
 - t für eine ganze Zahl von 3 bis z steht,
 - s für eine ganze Zahl von 0 bis (z-3) steht,

mit der Maßgabe, dass die Summe aus s + t für eine ganze Zahl von 3 bis z steht, und mit der weiteren Maßgabe, dass nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt mit KW gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen,

und

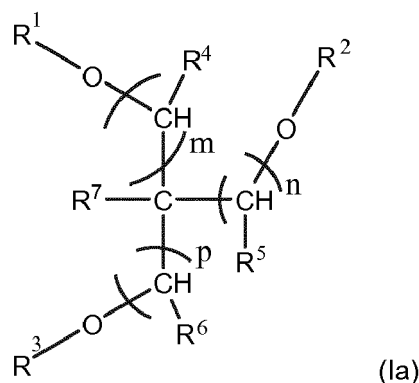
2) mindestens ein Tensid, das kein Fettsäureoligoester gemäß 1) ist.

2. Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß Anspruch 1, wobei der

45 1) wenigstens eine Fettsäureoligoester die Formel (Ia) hat

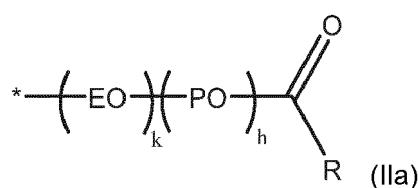
50

55



15 worin

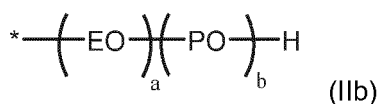
- R¹, R² und R³, unabhängig voneinander für einen Rest der Formel (IIa),



30 worin

- EO für einen Ethylenoxy-Rest abgeleitet von Ethylenoxid steht,
- PO für einen Propylenoxy-Rest abgeleitet von Propylenoxid steht,
- für jeden Rest unabhängig k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
- R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₄-C₄₉-Kohlenwasserstoffrest steht,

- 35
- R⁷ aus der Gruppe bestehend aus H, -OH, -O-R⁸, ein gegebenenfalls mit einer oder mehreren Gruppen -O-R⁸ substituiertes C₁- oder C₂-C₅ Alkyl, wobei jedes R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht,



- 45
- für jeden Rest unabhängig a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für 0 oder eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,

- 50
- m, n, und p unabhängig voneinander für 0, 1, 2, oder 3 stehen,
 - die Summe von m + n + p ≥ 2 ist,
 - m, n, p und R⁷ so gewählt sind, dass das resultierende Kohlenwasserstoffgerüst 3 bis 8 Kohlenstoffatome besitzt,
 - R⁴ für ein Wasserstoffatom oder falls m > 1 jedes R⁴ unabhängig voneinander für H oder -O-R⁹ steht, wobei jedes R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR¹-Gruppe und eine -OR⁹-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind,
 - R⁵ für ein Wasserstoffatom oder falls n > 1 jedes R⁵ unabhängig voneinander für H oder -O-R¹⁰ steht, wobei jedes R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die -OR²-Gruppe und eine -OR¹⁰-Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind,
- 55

rüsts gebunden sind,

- R^6 für ein Wasserstoffatom oder falls $p > 1$ jedes R^6 unabhängig voneinander für H oder $-O-R^{11}$ steht, wobei jedes R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Rest der Formel (IIb) steht, und wobei die $-OR^3$ -Gruppe und eine $-OR^{11}$ -Gruppe nicht an das gleiche Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts gebunden sind,

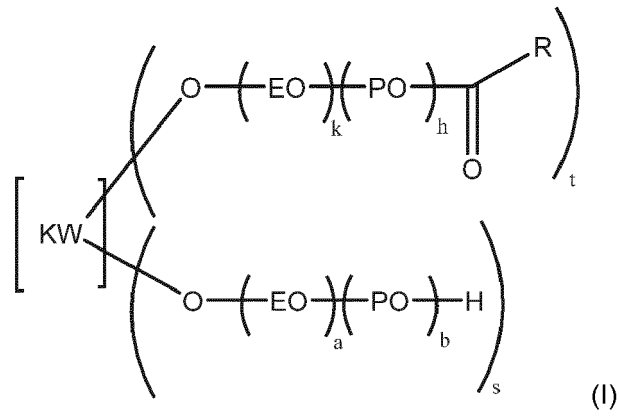
mit der Maßgabe, dass nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt an das Kohlenwasserstoffgerüst gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen.

- 5
- 10 **3.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Fettsäureoligoester in einem Anteil von 0,1% Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Mittels enthalten ist.
- 15 **4.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das wenigstens eine Tensid 2) in einem Anteil von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 2 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders von 3 Gew.-% bis 30 Gew.-%, ganz besonders von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, am bevorzugtesten von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils basierend auf dem Gesamtgewicht des Mittels, enthalten ist.
- 20 **5.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei 3 bis 5, insbesondere 3 Sauerstoffatome direkt an das C_3 - C_8 -Kohlenwasserstoffgerüst gebunden sind.
- 6.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das C_3 - C_8 Gerüst 4 bis 7, insbesondere 6 Kohlenstoffatome enthält.
- 25 **7.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7, wobei R des C_3 - C_8 Gerüsts eine nicht substituierte C_1 - C_5 Alkylgruppe, insbesondere eine nicht substituierte C_2 Alkylgruppe ist.
- 8.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Fettsäureoligoester ein Triooleat ist.
- 30 **9.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in jedem der Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander k und h mindestens 1 betragen und wobei in jedem der Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander k und h jeweils einen durchschnittlichen Wert von 1 bis 500, vorzugsweise von 1 bis 200, besonders von 1 bis 120, oder von 10 bis 120 betragen.
- 35 **10.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Verhältnis zwischen k und h von 500:1 bis 1:500, vorzugsweise von 200:1 bis 1:200, besonders von 120:1 bis 1:120, oder von 120:10 bis 10:120 ist.
- 40 **11.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei
- i) die Gesamtzahl aller EO-Einheiten 10 bis 2000, insbesondere 50 bis 1000, bevorzugt 80 bis 180 und
 - ii) die Gesamtzahl aller PO-Einheiten 0 bis 5000 oder 0 bis 2000, insbesondere 3 bis 500 oder bis 100, bevorzugt 6 bis 60 oder 6 bis 30, insbesondere 8 bis 15, beträgt.
- 45 **12.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mittel bleichfrei ist.
- 50 **13.** Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mittel flüssig ist.
- 14.** Verfahren zum Reinigen von Textilien oder Oberflächen unter Verwendung eines Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 umfassend ein Verfahrensschritt, in dem das Wasch-, Reinigungs- oder Vorbehandlungsmittel mit einem Textil oder einer Oberfläche in Kontakt gebracht wird.
- 55 **15.** Verwendung eines Fettsäureoligoesters der Formel (I)

5

10

15



worin

20

25

30

- KW für ein lineares oder verzweigtes, gesättigtes oder ungesättigtes Kohlenwasserstoffgerüst mit einer Anzahl z an Kohlenstoffatomen von 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 steht, und wobei jedes Kohlenstoffatom des Kohlenwasserstoffgerüsts an nicht mehr als ein Sauerstoffatom direkt gebunden ist,
- EO für einen Ethylenoxy-Rest abgeleitet von Ethylenoxid steht,
- PO für einen Propylenoxy-Rest abgeleitet von Propylenoxid steht,
- für jeden Rest unabhängig k und h die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
- für jeden Rest unabhängig a und b die Anzahl der in besagtem Rest enthaltenen Reste EO und PO bedeuten und unabhängig voneinander für 0 oder eine Zahl von 1 bis 500, insbesondere von 1 bis 250, stehen,
- R für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₄-C₄₉-Kohlenwasserstoffrest steht,
- t für eine ganze Zahl von 3 bis z steht,
- s für eine ganze Zahl von 0 bis (z-3) steht,

35

mit der Maßgabe, dass die Summe aus s + t für eine ganze Zahl von 3 bis z steht, und mit der weiteren Maßgabe, dass nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome zwischen zwei direkt mit KW gebundenen Sauerstoffatomen vorliegen, zur Verringerung des Kraftaufwandes beim Bügeln von Textilien mit einem Bügeleisen.

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 16 17 7960

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 2 368 972 A1 (COGNIS IP MAN GMBH) 28. September 2011 (2011-09-28)	1-14	INV. C11D1/74 C11D3/20 C11D11/00
A	* Ansprüche; Beispiele H1, H2 * -----	15	
X	WO 2013/007473 A2 (COGNIS IP MAN GMBH) 17. Januar 2013 (2013-01-17)	1-14	
A	* Ansprüche; Beispiele H1-H3 * -----	15	
X	WO 2015/028344 A1 (BASF SE) 5. März 2015 (2015-03-05)	1-14	
A	* Ansprüche; Beispiel B * -----	15	
X	DE 10 2006 020404 A1 (COGNIS IP MAN GMBH) 8. November 2007 (2007-11-08)	1-14	
A	* Spalte 10; Ansprüche; Beispiele * -----	15	
A	US 3 066 037 A (CURTIN RICHARD L ET AL) 27. November 1962 (1962-11-27)	1-15	
A	* Ansprüche * -----		
A	WO 87/03682 A1 (HOFFMANN STAERKEFABRIKEN AG) 18. Juni 1987 (1987-06-18)	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
	* Ansprüche * -----		C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 2016	Prüfer Hillebrecht, Dieter
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 16 17 7960

5 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.

20-12-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2368972 A1	28-09-2011	CN 102812115 A	05-12-2012
		EP 2368972 A1	28-09-2011
		EP 2550347 A2	30-01-2013
		ES 2415804 T3	29-07-2013
		JP 2013522424 A	13-06-2013
		US 2013012423 A1	10-01-2013
		WO 2011116881 A2	29-09-2011

WO 2013007473 A2	17-01-2013	CN 103648468 A	19-03-2014
		EP 2729112 A2	14-05-2014
		JP 5976796 B2	24-08-2016
		JP 2014520770 A	25-08-2014
		KR 20140044894 A	15-04-2014
		RU 2014104303 A	20-08-2015
		US 2014219946 A1	07-08-2014
WO 2013007473 A2	17-01-2013		

WO 2015028344 A1	05-03-2015	CN 105592840 A	18-05-2016
		EP 3038590 A1	06-07-2016
		JP 2016531136 A	06-10-2016
		KR 20160044041 A	22-04-2016
		US 2016279041 A1	29-09-2016
		WO 2015028344 A1	05-03-2015

DE 102006020404 A1	08-11-2007	DE 102006020404 A1	08-11-2007
		EP 2012741 A1	14-01-2009
		ES 2335618 T3	30-03-2010
		JP 2009535369 A	01-10-2009
		US 2010063166 A1	11-03-2010
		WO 2007124901 A1	08-11-2007

US 3066037 A	27-11-1962	KEINE	

WO 8703682 A1	18-06-1987	AU 598492 B2	28-06-1990
		AU 6584886 A	04-06-1987
		BR 8607010 A	09-02-1988
		DE 3542725 A1	04-06-1987
		EP 0230565 A1	05-08-1987
		ES 2008080 B3	16-07-1989
		FI 873358 A	03-08-1987
		GR 3000045 T3	31-10-1990
		JP S63502362 A	08-09-1988
		NZ 218492 A	27-03-1990
		PT 83857 A	02-12-1986
		US 4818242 A	04-04-1989
		WO 8703682 A1	18-06-1987

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 16 17 7960

5 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.

20-12-2016

10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
ZA 8608812 B 29-07-1987			

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- WO 9812307 A [0082]
- WO 9714804 A [0082] [0084]
- EP 1305432 A [0082]
- EP 1240525 A [0082]
- WO 1992006165 A [0082]
- WO 9629397 A [0082]
- WO 02099091 A [0082]
- WO 9627649 A1 [0087]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **M.J.BAILEY et al.** *Enzyme Microb. Technol.*, 1981, vol. 3, 153 [0085]
- **A.G. GORNALL ; C.S. BARDAWILL ; M.M. DAVID.** *J. Biol. Chem.*, 1948, vol. 177, 751-766 [0090]