

(19)



(11)

EP 3 263 689 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.01.2018 Patentblatt 2018/01

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01) D06M 15/643 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17177020.9**

(22) Anmeldetag: **21.06.2017**

(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

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

(72) Erfinder:
• **SCHULZ, Alexander**
40223 Düsseldorf (DE)
• **JANßEN, Frank**
51103 Köln (DE)
• **WILLEMSSEN, Yvonne**
41352 Korschenbroich (DE)

(30) Priorität: **29.06.2016 DE 102016211700**

(54) **BESCHLEUNIGUNG DER WÄSCHETROCKNUNG**

(57) Die Trockenzeit gewaschener und gegebenenfalls geschleuderter Textilien sollte verkürzt werden, Dies gelang im wesentlichen durch die Verwendung von Carboxy-modifizierten Polysiloxanen in Waschverfahren unter Einsatz einer wässrigen Flotte, wobei das Carboxy-modifizierte Polysiloxan in der wässrigen Flotte enthalten ist.

EP 3 263 689 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polysiloxanen zur Verkürzung der Trockenzeit gewaschener Textilien.

[0002] Von gewaschenen Textilien muss nach der Wäsche das dafür benutzte Wasser, das an ihnen anhaftet, entfernt werden. Ein Teil des anhaftenden Wassers kann durch Einwirken mechanischer Kräfte, das sogenannte Schleudern, entfernt werden. Allerdings vertragen es nicht alle Textilien, geschleudert zu werden, und auch geschleuderte Wäschestücke sind in aller Regel nicht so trocken, dass sie ohne weiteres gelagert oder wieder getragen werden können geschehen. Zum weiteren Trocknen werden die nassen, gegebenenfalls geschleuderten Textilien in der Regel auf eine Wäscheleine gehängt oder in einem Wäschetrockner behandelt. Bei der zweitgenannten Variante ist unmittelbar einzusehen, dass die Länge der Zeit, die für ein gewünschtes Trocknungsergebnis benötigt wird, in direktem Verhältnis zum Energieverbrauch steht. Aber auch beim Trocknen auf der Leine ist es wünschenswert, die dafür notwendige Zeit möglichst kurz zu halten.

[0003] Verschiedentlich ist vorgeschlagen worden, durch Inhaltsstoffe eines nach dem Waschvorgang anzuwendenden Wäschenaachbehandlungsmittels für eine beschleunigte Trocknung der Wäsche zu sorgen. Nicht alle Verbraucher setzen aber Wäschenaachbehandlungsmittel ein. Obwohl es in Einzelfällen möglich ist, die durch Anwendung eines weichspülenden Wäschenaachbehandlungsmittels erwünschte Textilweichheit und den sich durch den Weichspüler ergebenden Dufteneindruck der Wäsche wenigstens anteilsweise auch durch gezielte Anpassung der Inhaltsstoffe eines Waschmittels und Verzicht auf das Weichspülmittel zu erreichen, ist die weitere Verninderung der Trocknungszeit, auch bei Verzicht auf Wäschenaachbehandlungsmittel, ein Ziel.

[0004] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2013/033508 A1 ist ein Verfahren zur Verringerung der Textiltrocknungszeit durch Aufbringen linearer Polyether mit endständigen $N(CH_2CH(OH)CH_2Cl)_2$ -Gruppen auf Textilien während der Wäsche bekannt.

[0005] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Substanzen, die von derartigen Polyethern sehr verschieden sind, zur Trocknungszeitverkürzungen führt, wenn man sie im manuell oder maschinell ausgeführten Textilwaschschritt und/oder Nachbehandlungsschritt einsetzt.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von carboxy-modifizierten Polysiloxanen in insbesondere maschinellen Waschverfahren unter Einsatz einer wässrigen insbesondere waschmittelhaltigen Flotte zur Verkürzung der Trockenzeit gewaschener und danach gegebenenfalls geschleuderter Textilien.

[0007] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verkürzung der Trockenzeit insbesondere maschinell gewaschener Textilien, umfassend das Waschen verschmutzter Textilien in einer wässrigen Waschflotte, die Waschmittel enthält, ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser und/oder einer wässrigen Nachbehandlungsflotte, die Wäschenaachbehandlungsmittel enthält, zur Entfernung der waschmittelhaltigen Flotte vom Textil, wobei ein carboxy-modifiziertes Polysiloxan Bestandteil der Waschflotte und/oder der Nachbehandlungsflotte ist, Schleudern der Wäsche sowie deren anschließendes Trocknen.

[0008] Besonders effektiv werden die carboxy-modifizierten Polysiloxane in maschinellen Verfahren und/oder in der Waschflotte eingesetzt; der durch die carboxy-modifizierten Polysiloxane bewirkte Effekt ist größer, wenn die Textilien nach dem In-Kontakt-Bringen mit dem carboxy-modifizierten Polysiloxan geschleudert werden. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird daher das carboxy-modifizierte Polysiloxan in einer wässrigen waschmittelhaltigen Waschflotte eingesetzt; dabei kann auf den Zusatz von carboxy-modifiziertem Polysiloxan in der Nachbehandlungsflotte verzichtet werden, insbesondere wenn kein Nachbehandlungsmittel wie beispielsweise ein Weichspüler eingesetzt wird.

[0009] Bevorzugte Textilien, auf welche die erfindungsgemäße Verwendung sich bezieht oder die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind solche aus cellulosehaltigem Material. Zu den cellulosehaltigen Materialien, aus denen bevorzugt zu behandelnde Textilien hergestellt sind, gehören Baumwolle, Cellulose regeneratfasern wie zum Beispiel Modal oder Lyocel, und Mischgewebe aus Baumwolle oder Cellulose regeneratfasern mit anderen für Bekleidungszwecke üblichen Materialien, wie beispielsweise Polyester und Polyamid.

[0010] Carboxy-modifizierte Polysiloxane sind Polysiloxane, die mindestens einen Substituenten tragen, welcher mindestens eine Carboxygruppe aufweist. Die Stellung der Carboxygruppe im Siloxanpolymer ist unkritisch; beispielsweise kann sie sich in einer Seitenkette oder an einem oder beiden Enden des Polysiloxans befinden. Die Carboxygruppen können dabei in Form der freien Säuregruppen oder auch in Salzform, beispielsweise als Alkali- oder Ammoniumsalze, vorliegen, wobei das Vorhandensein der Carboxygruppen in Säureform bevorzugt ist. Das Carboxy-modifizierte Polysiloxan oder die Säureform des als Salz vorliegenden Carboxy-modifizierten Polysiloxans weist vorzugsweise ein Carboxyläquivalent von 600 g/mol bis 850 g/mol auf. Carboxy-modifizierte Polysiloxane sind kommerziell erhältlich, zum Beispiel das Di-Undecansäure-terminierte Dimethylsiloxan BY 16-750 von der Firma Dow Corning.

[0011] Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Zusammensetzung.

[0012] Durch den Einsatz der Erfindung erreicht man eine reduzierte Restfeuchte der Wäsche nach dem Waschvor-

gang, insbesondere nach einem an das Waschen anschließenden Schleudervorgang, und damit eine insgesamt schnellere Trocknung der Wäsche. Bei Verwendung eines Wäschetrockners mit Detektion der Restfeuchte der Wäsche ergibt sich ein geringerer Energieverbrauch durch die reduzierte Feuchte der in den Wäschetrockner eingebrachten Wäsche. Der Einsatz der Erfindung hat somit finanzielle wie auch zeitliche Vorteile.

[0013] Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt, indem man Textilien aus insbesondere cellulosehaltigem Material mit einer wässrigen Zubereitung in Kontakt bringt, die das Carboxy-modifizierte Polysiloxan enthält. Dies kann im Rahmen eines ansonsten üblichen Waschverfahrens, das mit Hilfe einer Haushaltswaschmaschine ausgeführt wird, geschehen. Dabei kann das Carboxy-modifizierte Polysiloxan in wässriger Flotte im Spülschritt, das heißt nach dem eigentlichen Waschschrift, zum Einsatz kommen; es wird jedoch vorzugsweise im Waschschrift eingesetzt. Das Carboxy-modifizierte Polysiloxan kann Bestandteil von in maschinellen Textilwaschverfahren üblicherweise zum Einsatz kommenden Waschmitteln und/oder Wäschennachbehandlungsmitteln wie beispielsweise Weichspülern sein. Die Konzentration des Carboxy-modifizierten Polysiloxans in der wässrigen Flotte des Waschganges und/oder des Nachspülganges beträgt vorzugsweise 0,1 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,25 g/l bis 2,5 g/l. Wenn das Carboxy-modifizierte Polysiloxan im Waschgang eingesetzt wird, bleibt das Textil während des Waschganges vorzugsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 180 Minuten, insbesondere 20 Minuten bis 90 Minuten, mit der Carboxy-modifizierten Polysiloxan-haltigen Flotte in Kontakt. Wenn das Carboxy-modifizierte Polysiloxan im Nachspülgang eingesetzt wird, bleibt das Textil während des Nachspülganges vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 Minute bis 30 Minuten, insbesondere 5 Minuten bis 20 Minuten, mit der Carboxy-modifizierte Polysiloxan-haltigen Flotte in Kontakt. Vorzugsweise wird das Textil nach dem Nachspülgang geschleudert, wobei die Gesamtschleuderzeit bei Einwirkung einer Zentrifugalkraft im Bereich von 4 kN/kg * m bis 6 kN/kg * m vorzugsweise 1 Minute bis 20 Minuten, insbesondere 8 Minuten bis 12 Minuten beträgt.

[0014] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung setzt man das Carboxy-modifizierte Polysiloxan als Bestandteil eines Waschmittels, das 2 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% Carboxy-modifiziertes Polysiloxan enthält, oder als Bestandteil eines Wäschennachbehandlungsmittels, das 3 Gew.-% bis 100 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 85 Gew.-% Carboxy-modifiziertes Polysiloxan enthält, ein. Wasch- oder Wäschennachbehandlungsmittel, wozu auch Wäschepflegemittel gehören, welche den erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten oder mit diesen zusammen verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind fest oder vorzugsweise flüssig und können beispielsweise auch als Einzeldosis (zum Beispiel verpackt in Beutel aus wasserlöslichem oder wasserdispersierbarem Material) vorliegen. Beispiele für konkrete Mittel, in denen die Isoparaffine eingesetzt werden können, sind Flüssigwaschmittel und Weichspüler.

[0015] Wasch-, Wäschennachbehandlungs- oder Wäschepflegemittel können übliche sonstige Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Carboxy-modifizierten Polysiloxan wechselwirken.

[0016] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den besonders bevorzugt einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören die oben erwähnten sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, so genannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren. Zu den einsetzbaren Aniontensiden sind auch die Salze von Sulfobernsteinsäureestern zu rechnen, die auch als Alkylsulfo succinate oder Dialkylsulfo succinate bezeichnet werden, und die Monoester oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfo succinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfo succinate enthalten einen ethoxylierten Fettalkoholrest, der für sich betrachtet ein nichtionisches Tensid darstellt. Dabei sind wiederum Sulfo succinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegrenzter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Als weiteres synthetisches Aniontensid kommt Alkylbenzolsulfonat in Frage.

[0017] Eine weitere Ausführungsform der Mittel umfasst die Anwesenheit von nichtionischem Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhy-

droxyamiden und/oder Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

[0018] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüber hinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern sowie Fettsäurepolyhydroxyamide in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n-OR^{12}$, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Alloose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{12} =Dodecyl und R^{12} =Tetradecyl.

[0019] Nichtionisches Tensid ist in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Mitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Mittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

[0020] Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12} - C_{18} -Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Wirkstoff enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

[0021] Gewünschtenfalls können die Mittel auch Betaine und/oder kationische Tenside enthalten, die - falls vorhanden - vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 7 Gew.-% eingesetzt werden. Unter diesen sind Esterquats besonders bevorzugt.

[0022] Die Mittel können gewünschtenfalls Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthalten. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipersäure oder Phthaloylaminoperoxycapronsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Carboxy-modifiziertes Polysiloxan enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Di-ketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren

können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen und/oder granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylenhendiämin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform enthält das Mittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

[0024] Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 g/mol und 200000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise 50000 g/mol bis 120000 g/mol, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 g/mol bis 100000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylthern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer oder dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C₁-C₄-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, und Maleinsäure und/oder Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat zu Maleinsäure und/oder Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C₁-C₄-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure und/oder Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise zwischen 2000 g/mol und 50000 g/mol und insbesondere zwischen 3000 g/mol und 10000 g/mol auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0025] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0026] Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute oder Teils Substitute

für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den hierin beschriebenen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Waschmitteln eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0027] Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln mit diesem zusammen verwendet oder in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, enthalten sein. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

[0028] Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch-, Wäschenachbehandlungs-, Wäschepflege- oder Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, Gerüststoffe, Bleichmittel, Builder, Elektrolyte, nichtwässrige Lösungsmittel, pH-Stellmittel, Geruchsabsorber, desodorierende Substanzen, Parfüm, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachende Komponenten sowie UV-Absorber.

[0029] Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche nichtwässrigen Lösungsmittel, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether.

[0030] Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase, Pektinase und Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann beispielsweise aus Humicola lanuginosa, aus Bacillus-Arten, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Lipex®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich. Geeignete Pektinasen sind beispielsweise unter den Namen Gamanase®, Pektinex AR®, X-Pect® oder Pectaway® von Novozymes, unter dem Namen Rohapect UF®, Rohapect TPL®, Rohapect PTE100®, Rohapect MPE®, Rohapect MA plus HC, Rohapect DA12L®, Rohapect 10L®, Rohapect B1L® von AB Enzymes und unter dem Namen Pyrolase® von Diversa Corp., San Diego, CA, USA erhältlich.

[0031] Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäu-

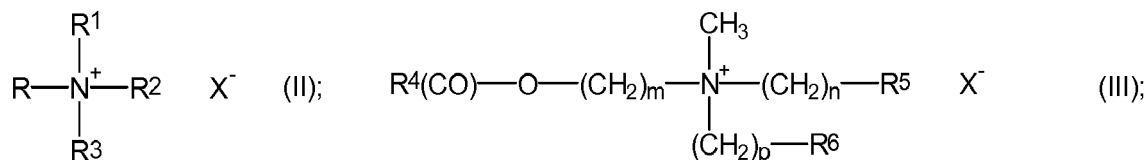
ren, Borsäure, Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

[0032] Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

[0033] Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH)}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht oder das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 g/mol bis 100000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 50000 g/mol. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 g/mol bis 6000 g/mol. Gewünschtenfalls können die Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrunde liegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrunde liegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 g/mol bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit einem erfindungswesentlichen Wirkstoff verwendet. Die schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0034] In einer Ausführungsform der Erfindung können insbesondere die als Nachbehandlungsmittel zum Einsatz kommenden Wäschepflegemittel zusätzliche Weichmacherkomponenten, vorzugsweise Kationenside, enthalten. Beispiele für gewebeweichmachende Komponenten sind quartäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren, wie sie in Haarpflegemitteln und auch in Mitteln zur Textilavivage eingesetzt werden.

[0035] Geeignete Beispiele sind quartäre Ammoniumverbindungen der Formeln (II) und (III),



wobei in (II) R und R¹ für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R³ entweder gleich R, R¹ oder R² ist oder für einen aromatischen Rest steht. X⁻ steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (II) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

[0036] Verbindungen der Formel (III) sind sogenannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus und sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Hierbei steht R⁴ für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen; R⁵ steht für H, OH oder O(CO)R⁷, R⁶ steht unabhängig von R⁵ für H, OH oder O(CO)R⁸, wobei R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X⁻ kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die für R⁵ die Gruppe O(CO)R⁷ und für R⁴ und R⁷ Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R⁶ zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mittel die zusätzlichen Weichmacherkomponenten in Mengen bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0038] Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten können die Mittel Perlglanzmittel enthalten. Perlglanzmittel verleihen den Textilien einen zusätzlichen Glanz und werden daher vorzugsweise in Feinwaschmitteln eingesetzt. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester; Fettsäurealkanolamide; Partialglyceride; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen; Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäuren und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

[0039] Weiterhin können flüssige Mittel zusätzlich Verdicker enthalten. Zur Erhöhung der Verbraucherakzeptanz hat sich der Einsatz von Verdickungsmitteln insbesondere bei gelförmigen Flüssigwaschmitteln bewährt. Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden können, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose Hydroxyethyl- und -propylcellulose, und polymere Polysaccharid-Verdickungsmittel wie Xanthan; daneben kommen auch vollsynthetische Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane in Frage. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Textilpflegemittel Verdicker, vorzugsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

[0040] Weiterhin können die Mittel zusätzlich Geruchsabsorber und/oder Farbübertragungsinhibitoren enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% Farbübertragungsinhibitor, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist. Brauchbar sind sowohl beispielsweise Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis

von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich noch oben genannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt.

[0041] Bevorzugte desodorierende Substanzen sind Metallsalze einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen und/oder einer Harzsäure mit Ausnahme der Alkalimetallsalze sowie beliebige Mischungen hiervon. Eine besonders bevorzugte unverzweigte oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte, ein- oder mehrfach hydroxylierte Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen ist die Ricinolsäure. Eine besonders bevorzugte Harzsäure ist die Abietinsäure. Bevorzugte Metalle sind die Übergangsmetalle und die Lanthanoide, insbesondere die Übergangsmetalle der Gruppen VIIIa, Ib und IIb des Periodensystems sowie Lanthan, Cer und Neodym, besonders bevorzugt Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink, äußerst bevorzugt Zink. Die Cobalt-, Nickel- sowie Kupfersalze und die Zinksalze sind zwar ähnlich wirksam, aus toxikologischen Gründen sind die Zinksalze jedoch zu bevorzugen. Als vorteilhaft und daher besonders bevorzugt als desodorierende Substanzen einzusetzen sind ein oder mehrere Metallsalze der Ricinolsäure und/oder der Abietinsäure, vorzugsweise Zinkricinoleat und/oder Zinkabietat, insbesondere Zinkricinoleat. Als weitere geeignete desodorierende Substanzen erweisen sich im Sinne der Erfindung ebenfalls Cyclodextrine, sowie Mischungen der vorgenannten Metallsalze mit Cyclodextrin, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt von 1:5 bis 5:1 und insbesondere von 1:3 bis 3:1. Der Begriff "Cyclodextrin" beinhaltet dabei alle bekannten Cyclodextrine, d.h. sowohl unsubstituierte Cyclodextrine mit 6 bis 12 Glucoseeinheiten, insbesondere alpha-, beta- und gamma-Cyclodextrine als auch deren Mischungen und/oder deren Derivate und/oder deren Mischungen.

[0042] Flüssige oder pastöse Mittel in Form von übliche Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0043] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen die Mittel, vorzugsweise in flüssiger Form, als Portion in einer ganz oder teilweise wasserlöslichen Umhüllung vor. Die Portionierung erleichtert dem Verbraucher die Dosierbarkeit.

[0044] Die Mittel können dabei beispielsweise in Folienbeutel eingepackt vorliegen. Beutelverpackungen aus wasserlöslicher Folie machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Waschgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwaschbecken, möglich. Der die Waschportion umgebende Folienbeutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf.

[0045] Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind. Bekannteste Verfahren sind dabei die Schlauchfolienverfahren mit horizontalen und vertikalen Siegelnähten. Weiterhin geeignet zur Herstellung von Folienbeuteln oder auch formstabilen Waschmittelportionen ist das Thermoformverfahren (Tiefziehverfahren). Die wasserlöslichen Umhüllungen müssen allerdings nicht zwangsläufig aus einem Folienmaterial bestehen, sondern können auch formstabile Behältnisse darstellen, die beispielsweise mittels eines Spritzgussverfahrens erhalten werden können.

[0046] Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln aus Polyvinylalkohol oder Gelatine bekannt, die prinzipiell die Möglichkeit bieten, Kapseln mit einem hohen Befüllgrad bereitzustellen. Die Verfahren beruhen darauf, dass in eine formgebende Kavität das wasserlösliche Polymer eingeführt wird. Das Befüllen und Versiegeln der Kapseln erfolgt entweder synchron oder in nacheinander folgenden Schritten, wobei im letzteren Fall die Befüllung der Kapseln durch eine kleine Öffnung erfolgt. Die Befüllung der Kapseln erfolgt dabei beispielsweise durch einen Befüllkeil, der oberhalb von zwei sich gegeneinander drehenden Trommeln, die auf ihrer Oberfläche Kugelhalbschalen aufweisen, angeordnet ist. Die Trommeln führen Polymerbänder, die die Kugelhalbschalenkavitäten bedecken. An den Positionen an denen das Polymerband der einen Trommel mit dem Polymerband der gegenüberliegenden Trommel zusammentrifft findet eine Versiegelung statt. Parallel dazu wird das Befüllgut in die sich ausbildende Kapsel injiziert, wobei der Injektionsdruck der Befüllflüssigkeit die Polymerbänder in die Kugelhalbschalenkavitäten presst. Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln, bei dem zunächst die Befüllung und anschließend die Versiegelung erfolgt, basiert auf dem sogenannten Bottle-Pack®-Verfahren. Hierbei wird ein schlauchartiger Vorformling in eine zweiteilige Kavität geführt. Die Kavität wird geschlossen, wobei der untere Schlauchabschnitt versiegelt wird, anschließend wird der Schlauch aufgeblasen zur Ausbildung der Kapselform in der Kavität, befüllt und abschließend versiegelt.

[0047] Das für die Herstellung der wasserlöslichen Portion verwendete Hüllmaterial ist vorzugsweise ein wasserlös-

licher polymerer Thermoplast, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien, vorzugsweise Hydroxypropylmethylcellulose und/oder Polyvinylalkohol-Blends. Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie Clariant L648. Das zur Herstellung der Portion verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich gegebenenfalls Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrol-sulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen. Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g/mol⁻¹, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g/mol⁻¹, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g/mol⁻¹ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g/mol⁻¹ liegt. Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplaste in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts, vorliegt.

Beispiele

Beispiel 1: Einsatz von Carboxy-modifiziertem Polysiloxan im Waschschrift

[0048] Textilproben aus Baumwolle (Equest Jersey, türkis, 20 cm x 20 cm) wurden für 30 min bei 30°C mit einer wässrigen Waschflotte, enthaltend 4,11 g/l eines von Carboxy-modifiziertem Polysiloxan freien Waschmittels V1, oder enthaltend die gleiche Menge des gleichen Waschmittels und 2,5 g/l Carboxy-modifiziertes Polysiloxan (BY 16-750) gewaschen, anschließend 4 mal jeweils 30 Sekunden lang mit Wasser gespült, in einer Schleuder (Innendurchmesser 24 cm) bei 1400 Upm 1 Minute oder 10 Minuten lang geschleudert und in einem Umlufttrockenschrank bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz (in der Regel für etwa eine Stunde) getrocknet. Das Gewicht der Textilproben wurde vor dem Waschvorgang, nach dem Schleudern und nach dem Trocknen bestimmt. Die Differenz zwischen den Textilgewichten nach dem Schleudern und nach dem Trocknen entspricht dem Gewicht der Wassermenge, die nach dem Schleudern noch an dem Textil anhaftete. Um das Ergebnis nicht durch den Gewichtsverlust durch zum Beispiel Abrieb beim Waschen zu verfälschen, wurde das Gewicht des trockenen Textils nach dem Waschvorgang, nicht das Textilgewicht vor dem Waschvorgang, zur Berechnung der vor dem Trocknen noch anhaftenden Restfeuchte benutzt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Unterschiede zwischen den Restfeuchten der in Gegenwart des Carboxy-modifizierten Polysiloxans behandelten Textilien und der Restfeuchte des nur mit dem Waschmittel behandelten Textils als Mittelwerte von Dreifachbestimmungen angegeben.

Tabelle 1: Restfeuchteunterschiede [Gew.-%]

Flottenzusammensetzung	Schleuderdauer	Unterschied
V1 + 2,5 g/l BY 16-750	1 Minute	-0,24
V1 + 2,5 g/l BY 16-750	10 Minuten	-4,44

[0049] Man erkennt, dass der Einsatz von Carboxy-modifiziertem Polysiloxan im Hauptwaschgang zu geringeren Feuchtigkeitsgehalten gewaschener und geschleudeter Wäsche führt.

Beispiel 2: Einsatz von Carboxy-modifiziertem Polysiloxan im Spülschrift

[0050] Textilproben aus Baumwolle (Equest Jersey, türkis, 20 cm x 20 cm) wurden für 30 min bei 30°C mit einer wässrigen Waschflotte, enthaltend 4,11 g/l des auch in Beispiel 1 eingesetzten Waschmittels V1, gewaschen, 3 mal jeweils 30 Sekunden lang mit Wasser gespült und anschließend für 10 Minuten mit einer wässrigen Nachspülflotte, enthaltend 3 g/l eines von Carboxy-modifiziertem Polysiloxan freien Nachspülmittels V2 oder enthaltend die gleiche Menge des gleichen Nachspülmittels und (0,25 g/l oder 2,5 g/l) Carboxy-modifiziertem Polysiloxan (BY 16-750) gespült, in einer Schleuder (Innendurchmesser 24 cm) bei 1400 Upm 1 Minute oder 10 Minuten lang geschleudert und in einem Umlufttrockenschrank bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz (in der Regel für etwa eine Stunde) getrocknet. Das Gewicht der Textilproben wurde vor dem Waschvorgang, nach dem Schleudern und nach dem Trocknen bestimmt. Die Differenz zwischen den Textilgewichten nach dem Schleudern und nach dem Trocknen entspricht der Wassermenge, die nach

dem Schleudern noch an dem Textil anhaftete. Um das Ergebnis nicht durch den Gewichtsverlust durch zum Beispiel Abrieb beim Waschen zu verfälschen, wurde das Gewicht des trockenen Textils nach dem Waschvorgang zur Berechnung der Restfeuchte benutzt. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Unterschiede zwischen den Restfeuchten der in Gegenwart des Carboxy-modifizierten Polysiloxans behandelten Textilien und der Restfeuchte des nur mit dem Nachbehandlungsmittel behandelten Textils als Mittelwerte von Dreifachbestimmungen angegeben.

Tabelle 2: Restfeuchteunterschiede [Gew.-%]

Flottenzusammensetzung	Schleuderdauer	Unterschied
V2+0,25g/l BY 16-750	1 Minute	-0,64
V2+2,5g/l BY 16-750	1 Minute	-3,41
V2 + 0,25 g/l BY 16-750	10 Minuten	-1,45
V2+2,5g/l BY 16-750	10 Minuten	-1,33

[0051] Man erkennt, dass der Einsatz von Carboxy-modifiziertem Polysiloxan im Nachspülgang zu geringeren Feuchtigkeitsgehalten gespülter und geschleuderter Wäsche führt.

Patentansprüche

- Verwendung von Carboxy-modifizierten Polysiloxanen in insbesondere maschinellen Waschverfahren unter Einsatz einer wässrigen waschmittelhaltigen Flotte zur Verkürzung der Trockenzeit gewaschener und insbesondere danach geschleuderter Textilien.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Carboxy-modifizierte Polysiloxan im Hauptwaschgang des maschinellen Waschverfahrens als Bestandteil der wässrigen waschmittelhaltigen Flotte einsetzt.
- Verwendung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Carboxy-modifizierte Polysiloxan als Bestandteil eines Waschmittels, das 2 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% Carboxy-modifiziertes Polysiloxan enthält, einsetzt.
- Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Carboxy-modifizierte Polysiloxan im Nachspülgang des maschinellen Waschverfahrens als Bestandteil einer wässrigen Nachspülflotte einsetzt.
- Verwendung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Carboxy-modifizierte Polysiloxan als Bestandteil eines Wäschennachbehandlungsmittels, das 3 Gew.-% bis 100 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 85 Gew.-% Carboxy-modifiziertes Polysiloxan enthält, einsetzt.
- Verfahren zur Verkürzung der Trockenzeit insbesondere maschinell gewaschener Textilien, umfassend das Waschen verschmutzter Textilien in einer wässrigen Waschflotte, die Waschmittel enthält, ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser und/oder einer wässrigen Nachbehandlungsflotte, die Wäschennachbehandlungsmittel enthält, zur Entfernung der waschmittelhaltigen Flotte vom Textil, wobei ein Carboxy-modifiziertes Polysiloxan Bestandteil der Waschflotte und/oder der Nachbehandlungsflotte ist, gegebenenfalls Schleudern der Wäsche sowie deren anschließendes Trocknen.
- Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtschleuderzeit bei Einwirkung einer Zentrifugalkraft im Bereich von 4 kN/kg * m bis 6 kN/kg * m 1 Minute bis 20 Minuten, insbesondere 8 Minuten bis 12 Minuten beträgt.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration des Carboxy-modifizierten Polysiloxans in der wässrigen Flotte 0,1 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,25 g/l bis 2,5 g/l beträgt.
- Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil während des Waschgangs über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 180 Minuten, insbesondere 20 Minuten

EP 3 263 689 A1

bis 90 Minuten, und/oder während des Nachspülgangs über einen Zeitraum von 1 Minute bis 30 Minuten, insbesondere 5 Minuten bis 20 Minuten mit der das Carboxy-modifizierte Polysiloxan enthaltenden Flotte in Kontakt bleibt.

- 5 **10.** Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Carboxy-modifizierte Polysiloxan ein Carboxyläquivalent von 600 g/mol bis 850 g/mol aufweist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 17 17 7020

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)
A,D	WO 2013/033508 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; NAVARRO JUAN ANTONIO LEON [MX]; PESCADOR JO) 7. März 2013 (2013-03-07) * Anspruch 1 *	1-10	INV. C11D3/37 D06M15/643
X	US 3 227 579 A (BLUESTEIN BEN A) 4. Januar 1966 (1966-01-04) * Spalte 2, Zeile 64 - Zeile 70; Anspruch 1; Beispiel 2 *	1,6	
A	GB 991 597 A (WALLACE CAMERON & CO LTD) 12. Mai 1965 (1965-05-12) * Seite 1, Zeile 10 - Zeile 14 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 13. November 2017	Prüfer Grittern, Albert
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 03.92 (P04C03)

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

EP 17 17 7020

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.

13-11-2017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013033508 A1	07-03-2013	AU 2012301742 A1	06-03-2014
		BR 112014004547 A2	04-04-2017
		CA 2847381 A1	07-03-2013
		CN 103764811 A	30-04-2014
		EP 2751247 A1	09-07-2014
		RU 2014112351 A	10-10-2015
		SG 2014012017 A	27-06-2014
		US 2014201930 A1	24-07-2014
		WO 2013032479 A1	07-03-2013
		WO 2013033508 A1	07-03-2013

US 3227579 A	04-01-1966	GB 950892 A	26-02-1964
		US 3227579 A	04-01-1966

GB 991597 A	12-05-1965	KEINE	

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 Patentdokumente

- WO 2013033508 A1 [0004]
- DE 2412837 [0026]