(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 3 450 531 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.03.2019 Patentblatt 2019/10

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **17188534.6**

(22) Anmeldetag: **30.08.2017**

(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:
- **WEYHE, Marc**
  47802 Krefeld (DE)
- **HÄTZELT, André**
  40591 Düsseldorf (DE)
- **SCHEUER, Madeline**
  47447 Moers (DE)

(54) **VERWENDUNG VON COPOLYMEREN ZUR ENTFERNUNG VON SCHLECHTGERÜCHEN**

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Polymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von Methacrylsäureestern von Ammoniumalkoholen und Oligoetheralkoholen zur Entfernung von Schlechtgerüchen von Textilien, harten Oberflächen und/oder aus Spül- und/oder Waschmaschineninnenräumen.

EP 3 450 531 A1

Beschreibung

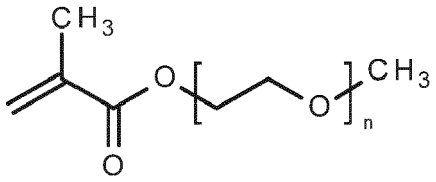
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Copolymere aus ethylenisch ungesättigten Verbindungen zur Entfernung von Schlechtgerüchen von Textilien, harten Oberflächen und/oder aus Spül- oder Waschmaschineninnenräumen.

[0002] Schlechtgerüche lassen sich häufig im Innenraum von Spül- und Waschmaschinen beobachten sowie bei damit gereinigten Gegenständen und Textilien. Unerwünschte Schlechtgerüche können auch durch Biofilmbildung im Spülmaschineninnenraum auftreten, wie sie bei ungenügender Reinigungsleistung entstehen können. Des Weiteren können Reinigungsprogramme mit langer Trocknungszeit und hoher Luftfeuchtigkeit zur Entstehung von Schlechtgerüchen führen. Beim Tragen von Wäsche können unangenehme Gerüche wie zum Beispiel Schweißgeruch entstehen, die sich bei herkömmlichen Waschverfahren möglicherweise nicht immer restlos beseitigen lassen. Dies ruft beim Verbraucher einen Eindruck mangelnder Frische und Hygiene sowohl in den eingesetzten Maschinen als auch auf den zu reinigenden Gegenständen selbst hervor. Um diesem Eindruck und dem Schlechtgeruch entgegen zu wirken, werden häufig Duftstoffe eingesetzt; diese überdecken in aller Regel jedoch nur den Schlechtgeruch, so dass dem unzureichenden Frische- und Hygieneeindruck nicht wirklich abgeholfen wird.

[0003] In der internationalen Patentanmeldung WO 2010/142479A1 ist der Einsatz bestimmter 2-Amino-1,3-propandiole und/oder substituierter 2-Amino-1,3-propandiole beschrieben, um Fehlgerüche, hervorgerufen durch die Anwesenheit von Aldehyden und/oder Ketonen, abzubauen. Die Verminderung von Schlechtgerüchen, die auf Säuren, Thiole, Sulfide, Amine, Aromaten, Alkohole und/oder Heteroaromaten zurückzuführen sind, durch 2-Amino-1,3-propandiol ist aus der internationalen Patentanmeldung WO2013/113444 A1 bekannt.

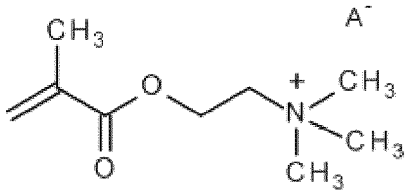
[0004] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass der Einsatz von Polymeren aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form von Methacrylsäureestern von Ammoniumalkoholen und Oligoetheralkoholen Schlechtgerüche auf harten Oberflächen und Textilien sowie im Spül- und Waschmaschineninnenraum verhindert und einen hervorragenden Frische- und Hygieneeindruck beim Verbraucher erzeugt.

[0005] Ein Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von mindestens einer Verbindung der Formel (I),



(I)

in der n für eine Zahl gleich oder größer 3, insbesondere für eine Zahl im Bereich von 3 bis 120, bevorzugter für eine Zahl im Bereich von 5 bis 50 und besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 7 bis 46 steht, wobei in einer Ausführungsform n ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Zahlen 7, 23 und 46,
mit mindestens einer Verbindung der Formel (II),



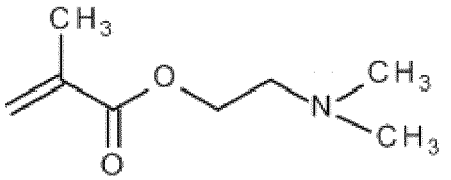
(II)

in der A^- für ein Anion, insbesondere ausgewählt aus Halogeniden wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat wie Methylsulfat und Mischungen aus diesen, steht, zur Beseitigung von Schlechtgerüchen von Textilien, harten Oberflächen und/oder aus Wasch-und/oder Spülmaschineninnenräumen.

[0006] Die erfindungswesentlichen Polymere können durch grundsätzlich bekannte radikalische Polymerisationsverfahren erhalten werden. Dabei setzt man eine Mischung aus Verbindung der allgemeinen Formel (I) und Verbindung der allgemeinen Formel (II) in Gegenwart eines Radikalstarters, wie beispielsweise einer Bi-Azo-Verbindung, einem Persulfat, einem Peroxid oder einem Hydroperoxid, gewünschtenfalls in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Ascorbinsäure oder Hydroxymethylsulfinat, zu statistischen Copolymeren um. Alternativ kann man zunächst das Monomer der allgemeinen Formel (I) oder das Monomer der allgemeinen Formel (II) radikalisch polymerisieren und anschließend das Monomer der allgemeinen Formel (II) oder das Monomer der allgemeinen Formel (I) radikalisch anpolymerisieren, so dass man Block-Copolymere erhält. Erfindungsgemäß bevorzugt sind statistische Copolymere. Bei der Polymerisation

ist in der Regel etwa 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% Radikalstarter, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Monomeren, zugegen.

[0007] Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Polymere sind erhältlich durch Copolymerisation von der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (I) und der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (II) in molaren Verhältnissen im Bereich von 1:99 bis 75:25, insbesondere im Bereich von 5:95 bis 70:30. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren - abgesehen von aus Radikalstarter- oder -abbruchverbindungen stammenden Teilen - keine aus anderen Monomeren als den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) stammenden Teile enthalten. Allerdings kann ein Teil der Menge an Verbindungen der allgemeinen Formel (II), vorzugsweise nicht mehr als 60 Mol-%, durch die entsprechende nicht quaternierte Verbindung der Formel (III),



(III)

ersetzt sein. Bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere kann man auch von der Monomerverbindung (III) ausgehen und das nach Umsetzung mit der Verbindung der allgemeinen Formel (I) erhaltene Copolymer mit einem Methylierungsmittel umsetzen.

[0008] Das mittlere Molgewicht (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol, insbesondere von 20 000 g/mol bis 70 000 g/mol.

[0009] Die erfindungsgemäße Verwendung entfernt unerwünschte Schlechtgerüche von Textilien, harten Oberflächen und/oder von Spül- und Waschmaschineninnenräumen. Somit entsteht ein als angenehm empfundener Geruch auf Textilien und harten Oberflächen und in den Maschinen und es wird der Eindruck von Frische und Hygiene beim Verbraucher erzeugt. Besonders wirksam ist das erfindungswesentliche Polymer zur Entfernung schlecht riechender Molekülen aus den Stoffgruppen der Sulfide, wie Dimethylsulfid und Dimethytrisulfid, der Thiole wie Methylmerctaptan, und der Säuren wie Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure und ungesättigten kurzkettigen Carbonsäuren. Solche schlecht riechenden Moleküle kommen insbesondere im Schweißgeruch vor, so dass die Entfernung des Schlechtgeruchs "Schweiß" eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ist. Mit der Schreibweise "Schweiß" soll ausgedrückt werden, dass der Schlechtgeruch nicht allein auf der Anwesenheit von Schweiß an sich beruht, sondern sich der schweißtypische Schlechtgeruch bekanntermaßen erst durch die Einwirkung von Mikroorganismen ergibt. Besonders bemerkenswert ist, dass die Behandlung mit dem erfindungswesentlichen Polymer nicht nur bereits auf der textilen oder der harten Oberfläche befindliche Schlechtgerüche entfernt, sondern auch dazu führt, dass nach der Behandlung der Oberfläche mit dem erfindungswesentlichen Polymer auf die Oberfläche aufgebrachte Substanzen deutlich weniger ausgeprägt Schlechtgerüche ausbilden. Die Verwendung der erfindungswesentlichen Polymere zur Verhinderung oder zumindest Verminderung der Ausbildung von Schlechtgerüchen auf Textilien, harten Oberflächen und/oder von Spül- und/oder Waschmaschineninnenräumen, wie ausgeführt durch in Kontaktbringen der jeweiligen Oberfläche mit dem Polymer, ist daher ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

[0010] Die erfindungsgemäße Verwendung in beiden Ausgestaltungen wird vorzugsweise verwirklicht durch den Einsatz eines Wasch-, Wäschenachbehandlungs- oder Reinigungsmittels, das ein erfindungswesentliches Polymer enthält, oder durch Zugabe des Polymers zu einer Wasch-, Wäschenachbehandlungs- oder Reinigungsflotte, welches ein von dem entsprechenden Polymer freies Mittel enthält, wobei die Zugabemenge an Polymer, bezogen auf die Menge an von dem entsprechenden Polymer freiem Mittel, vorzugsweise im Bereich von 0,0001 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% liegt. Mit besonderem Vorzug wird das erfindungswesentliche Polymer gemeinsam mit Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt, die 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 40 Gew.-% Nicht-Seifen-Tensid enthalten. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Nicht-Seifen-Tensid zu erfindungswesentlichem Polymer im Bereich von 5:1 bis 5000:1, insbesondere 8:1 bis 23:1 und besonders bevorzugt bis 18:1. Unter Nicht-Seifen-Tensid ist dabei die Gesamtmenge an vorhandenen Tensiden zu verstehen, welche keine Seifen sind.

[0011] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung ist bevorzugt, wenn die Konzentration an oben definiertem Polymer in wässriger Flotte, wie sie beispielsweise in Geschirrspülmaschinen, Waschmaschinen aber auch bei der Handwäsche zum Einsatz kommt, 0,001 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,01 g/l bis 2 g/l beträgt. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung arbeitet man vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere im Bereich von 20 °C bis 40 °C. Die erfindungsgemäße Verwendung wird vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt. pH-Werte unterhalb des alkalischen Bereichs kommen insbesondere beim Einsatz von sauren Reinigungsmitteln oder von Wäschenachbehandlungsmitteln (Weichspüler; "Functional Finisher") in Frage, die üblicherweise pH-Werte im Bereich von pH 2 bis pH 4 (gemessen am unverdünnten

flüssigen Mittel oder in 10 gewichtsprozentiger Lösung fester Mittel in destilliertem Wasser) aufweisen. Derartige Mittel enthalten vorzugsweise das erfindungsgemäß verwendete Polymer; alternativ kann das erfindungsgemäß verwendete Polymer auch gleichzeitig mit dem oder anschließend an den Einsatz von Mitteln separat eingesetzt werden, in denen das genannte Polymer nicht enthalten ist.

[0012] Es ist auch bevorzugt, dass das erfindungswesentliche Polymers durch Sprühen einer wässrigen, das Polymer enthaltenden Zubereitung auf Textilien, harte Oberflächen und/oder Wasch- und Spülmaschineninnenräume aufgebracht wird, beispielsweise mittels Spraydose (Druckgasdose, Druckgaspackung, Aerosolpackung) oder mechanisch zu bedienendem Pumpzerstäuber (Pumpspray), aus denen die Polymerzubereitung zum Beispiel unter Bildung eines Sprühnebels, eines Schaums, einer Paste oder eines Flüssigkeitsstrahls austritt.

[0013] Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Verwendung neben dem Polymer einsetzbare Wasch-, Wäschenachbehandlungs- oder Reinigungsmittel, die bevorzugt flüssig und wasserhaltig sind, aber auch als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungswesentliche Polymer zusammen mit Riechstoffen eingesetzt, insbesondere umfassend mindestens einen Riechstoff-Aldehyd und/oder mindestens ein Riechstoff-Keton. Riechstoff-Aldehyde sind diejenigen Riechstoffe, welche chemisch ein Aldehyd sind und welche vorteilhafterweise beim Menschen ein insbesondere angenehmes Geruchsempfinden auslösen. Riechstoff-Ketone sind diejenigen Riechstoffe, welche chemisch ein Keton sind und welche vorteilhafterweise beim Menschen ein insbesondere angenehmes Geruchsempfinden auslösen.

[0015] Der Riechstoff-Aldehyd ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausgewählt aus Adoxal (2,6,10-Trimethyl-9-undecenal), Anisaldehyd (4-Methoxybenzaldehyd), Cymal (3-(4-Isopropyl-phenyl)-2-methylpropanal), Ethylvanillin, Florhydral (3-(3-isopropylphenyl)butanal), Helional (3-(3,4-Methylendioxyphenyl)-2-methylpropanal), Heliotropin, Hydroxycitronellal, Lauraldehyd, Lyral (3- und 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd), Methylnonylacetaldehyd, Lilial (3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methylpropanal), Phenylacetaldehyd, Undecylenaldehyd, Vanillin, 2,6,10-Trimethyl-9-undecenal, 3-Dodecen-1-al, alpha-n-Amylzimtaldehyd, Melonal (2,6-Dimethyl-5-heptenal), 2,4-Di-methyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd (Triplal), 4-Methoxybenzaldehyd, Benzaldehyd, 3-(4-tert-Butylphenyl)-propanal, 2-Methyl-3-(para-methoxyphenyl)propanal, 2-Methyl-4-(2,6,6-timethyl-2(1)-cyclo-hexen-1-yl)butanal, 3-Phenyl-2-propenal, cis-/trans-3,7-Dimethyl- 2,6-octadien-1-al, 3,7-Dimethyl-6-octen-1-al, [(3,7-Dimethyl-6-octenyl)oxy] acetaldehyd, 4-Isopropylbenzylaldehyd, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 2,4-Dimethyl-3-cyclohexen-1-car-boxaldehyd, 2-Methyl-3-(isopropylphenyl)propanal, 1-Decanal, 2,6-Dimethyl-5-heptenal, 4-(Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]-decyliden-8)-butanal, Octahydro-4,7-methan-1H-indencarboxaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, para-Ethyl-alpha,alpha-dimethylhydrozimtaldehyd, alpha-Methyl-3,4-(methylendioxy)-hydrozimtaldehyd, 3,4-Methylendioxybenzaldehyd, alpha-n-Hexylzimtaldehyd, m-Cymen-7-carboxaldehyd, alpha-Methylphenylacetaldehyd, 7-Hydroxy-3,7-dimethyloctanal, Undecenal, 2,4,6-Trimethyl-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 4-(3)(4-Methyl-3-pentenyl)-3-cyclohexencarboxaldehyd, 1-Dodecanal, 2,4-Dimethylcyclohexen-3-carboxaldehyd, 4-(4-Hydroxy-4-methylpentyl)-3-cylohexen-1-carboxaldehyd, 7-Methoxy-3,7-dimethyloctan-1-al, 2-Methylundecanal, 2-Methyldecanal, 1-Nonanal, 1-Octanal, 2,6,10-Trimethyl-5,9-undecadienal, 2-Methyl- 3-(4-tert-butyl)propanal, Dihydrozimtaldehyd, 1-Methyl-4-(4-methyl-3-pen-tenyl)-3-cyclohexen-1-carboxaldehyd, 5- oder 6-Methoxyhexahydro-4,7-methanindan-1- oder -2-carboxaldehyd, 3,7-Dimethyloctan-1-al, 1-Undecanal, 10-Undecen-1-al, 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 1-Methyl-3-(4-methylpentyl)-3-cyclohexencarbox-aldehyd, 7-Hy-droxy-3,7-dimethyl-octanal, trans-4-Decenal, 2,6-Nonadienal, para-Tolylacetaldehyd, 4-Methylphenylacetaldehyd, 2-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-butenal, ortho-Methoxyzimtaldehyd, 3,5,6-Trimethyl-3-cyclohexencarboxaldehyd, 3,7-Dimethyl-2-methylen-6-octenal, Phenoxyacet-aldehyd, 5,9-Di-methyl-4,8-decadienal, Päonienaldehyd (6,10-Dimethyl-3-oxa-5,9-undecadien-1-al), Hexahydro-4,7-methanindan-1-carboxaldehyd, 2-Methyloctanal, alpha-Methyl-4-(1-methylethyl)benzolace-taldehyd, 6,6-Dimethyl-2-norpinen-2-propionaldehyd, para-Methylphenoxyacetaldehyd, 2-Methyl-3-phenyl-2-propen-1-al, 3,5,5-Trimethylhexanal, Hexahydro-8,8-dimethyl-2-naphthaldehyd, 3-Propyl-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2-carbaldehyd, 9-Decenal, 3-Methyl-5-phenyl-1-pentanal, Methylnonylacetaldehyd, Hexanal trans-2-Hexenal, und deren Mischungen.

[0016] Das Riechstoff-Keton ist gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ausgewählt aus Methyl-beta-naphthylketon, Moschusindanon (1,2,3,5,6,7-hexahydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4H-inden-4-on), Tonalid (6-Acetyl-1,1,2,4,4,7-hexamethyltetralin), alpha-Damascone, beta-Damascone, delta-Damascone, iso-Damascone, Damascenone, Methyldihydrojasmonat, Menthon, Carvon, Kampfer, Koavon (3,4,5,6,6-pentamethylhept-3-en-2-on), Fenchon, alpha-Ionon, beta-Ionon, gamma-Methyl-Ionon, Fleuramon (2-heptylcyclopen-tanon), Dihydrojasmon, cis-Jasmon, iso-E-Super (1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl-2-naphthalenyl)-ethan-1-on (und Isomere)), Methylcedrenylketon, Acetophenon, Methylacetophenon, para-Methoxyacetophenon, Methyl-beta-naphtylketon, Benzylaceton, Ben-

zophenon, para-Hydroxyphenylbutanon, Sellerie-Keton (3-methyl-5-propyl-2-cyclohexenon), 6-Isopropyldecahydro-2-naphton, Dimethyloctenon, Frescomenthe (2-butan-2-yl-cyclohexan-1-on), 4-(1-Ethoxyvinyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexanon, Methylheptenon, 2-(2-(4-Methyl-3-cyclohexen-1-yl)propyl)cyclopentanon, 1-(p-Menthen-6(2)yl)-1-propanon, 4-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-butanon, 2-Acetyl-3,3-dimethylnorbornan, 6,7-Dihydro-1,1,2,3,3-pentamethyl-4(5H)-indanon, 4-Damascol, Dulcinyl (4-(1,3-benzodioxol-5-yl) butan-2-on), Hexalon (1-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexene-1-yl)-1,6-heptadien-3-on), Isocyclemon E (2-acetonaphthon-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-2,3,8,8-tetramethyl), Methylnonylketon, Methylcyclocitron, Methyllavendelketon, Orivon (4-tert-amyl-cyclohexanon), 4-tert-butyl cyclohexanon, Delphon (2-pentyl-cyclopentanon), Muscon (CAS 541-91-3), Neobutenon (1-(5,5-dimethyl-1-cyclohexenyl)pent-4-en-1-on), Plicaton (CAS 41724-19-0), Velouton (2,2,5-trimethyl-5-pentylcyclopentan-1-on), 2,4,4,7-Tetramethyl-oct-6-en-3-on, Tetrameran (6,10-dimethylundecen-2-on) und deren Mischungen.

[0017] Grundsätzlich gilt, dass weitere optionale Riechstoffe, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung zusätzlich eingesetzt werden können, keinen besonderen Beschränkungen unterworfen sind, sofern sie dazu beitragen, eine ansprechende Duftnote zu erzeugen. So können einzelne Riechstoffverbindungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, zum Beispiel vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind zum Beispiel Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat (DMBCA), Phenylethylacetat, Benzylacetat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat, Benzylsalicylat, Cyclohexylsalicylat, Floramat, Melusat und Jasmacyclat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether und Ambroxan, zu den Aldehyden zum Beispiel die linearen Alkanale mit 8 bis 18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd (3-(4-propan-2-ylphenyl)butanal), Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α-Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

[0018] Es können auch natürliche Riechstoffgemische eingesetzt werden, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller-Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0019] Weitere Riechstoffe, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusätzlich eingesetzt werden können, sind beispielsweise die ätherischen Öle wie Angelikawurzelöl, Anisöl, Arnikablütenöl, Basilikumöl, Bayöl, Champacablütenöl, Edeltannenöl, Edeltannenzapfenöl, Elemiöl, Eukalyptusöl, Fenchelöl, Fichtennadelöl, Galbanumöl, Geraniumöl, Gingergrasöl, Guajakholzöl, Gurjunbalsamöl, Helichrysumöl, Ho-Öl, Ingweröl, Irisöl, Kajeputöl, Kalmusöl, Kamillenöl, Kampferöl, Kanagaöl, Kardamomenöl, Kassiaöl, Kiefernnadelöl, Kopaïvabalsamöl, Korianderöl, Krauseminzeöl, Kümmelöl, Kuminöl, Lavendelöl, Lemongrasöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Melissenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl, Nelkenöl, Neroliöl, Niaouliöl, Olibanumöl, Origanumöl, Palmarosaöl, Patchuliöl, Perubalsamöl, Petitgrainöl, Pfefferöl, Pfefferminzöl, Pimentöl, Pine-Öl, Rosenöl, Rosmarinöl, Sandelholzöl, Sellerieöl, Spiköl, Sternanisöl, Terpentinöl, Thujaöl, Thymianöl, Verbenaöl, Vetiveröl, Wacholderbeeröl, Wermutöl, Wintergrünöl, Ylang-Ylang-Öl, Ysop-Öl, Zimtöl, Zimtblätteröl, Zitronellöl, Zitronenöl sowie Zypressenöl sowie Ambrettolid, Ambroxan, α-Amylzimtaldehyd, Anethol, Anisaldehyd, Anisalkohol, Anisol, Anthranilsäuremethylester, Acetophe-non, Benzylaceton, Benzaldehyd, Benzoesäureethylester, Benzophenon, Benzylalkohol, Benzylacetat, Benzylbenzoat, Benzylformiat, Benzylvalerianat, Borneol, Bornylacetat, Boisambrene forte, α-Bromstyrol, n-Decylaldehyd, n-Do-decylaldehyd, Eugenol, Eugenolmethylether, Eukalyptol, Farnesol, Fenchon, Fenchylacetat, Geranylacetat, Geranylformiat, Heliotropin, Heptincarbonsäuremethylester, Heptaldehyd, Hydrochinon-Dimethylether, Hydroxyzimtaldehyd, Hydroxyzimtalkohol, Indol, Iron, Isoeugenol, Isoeugenolmethyl-ether, Isosafrol, Jasmon, Kampfer, Karvakrol, Karvon, p-Kresolmethylether, Cumarin, p-Methoxy-acetophenon, Methyl-n-amylketon, Methylanthranilsäuremethylester, p-Methylacetophenon, Methylchavikol, p-Methylchinolin, Methyl-β-naphthylketon, Methyl-n-nonyl-acetaldehyd, Methyl-n-nonylketon, Muskon, β-Naphtholethylether, β-Naphtholmethyl-ether, Nerol, n-Nonylaldehyd, Nonylalkohol, n-Octyl-aldehyd, p-Oxy-Acetophenon, Pentadekanolid, β-Phenyl-ethylalkohol, Phenylessigsäure, Pulegon, Safrol, Salicylsäureisoamylester, Salicylsäuremethylester, Salicylsäurehexylester, Salicylsäurecyclohexylester, Santalol, Sandelice, Skatol, Terpineol, Thymen, Thymol, Troenan, γ-Undelacton, Vanilin, Veratrumaldehyd, Zimtaldehyd, Zimatalkohol, Zimtsäure, Zimtsäureethylester, Zimtsäurebenzylester, Diphenyloxid, Limonen, Linalool, Linalylacetat und -propionat, Melusat, Menthol, Menthon, Methyl-n-heptenon, Pinen, Phenylacetaldehyd, Terpinylacetat, Citral, Citronellal und Mischungen daraus.

[0020] Der Gehalt an optionalen Riechstoffen in dem Mittel beträgt vorzugsweise 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorteilhafterweise 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel. Der kombinierte Einsatz der genannten Polymer mit Riechstoffen, vorzugsweise umfassend Riechstoff-Aldehyde und/oder Riechstoff-Ketone, insbesondere in Kombination mit Tensiden, ermöglicht eine ganz besonders gute, erfindungsgemäß angestrebte Verminderung von Schlechtgerüchen.

[0021] Die das erfindungswesentliche Polymer enthaltenden oder zusammen mit diesem eingesetzten Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemi-

sche in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können.

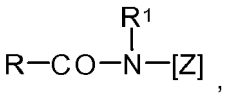
[0022] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann oder lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13-15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12-18}-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0023] Alternativ oder zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $R^5O(G)_x$ eingesetzt werden, in der R^5 einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0024] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

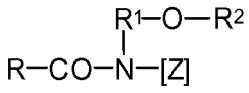
[0025] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können eingesetzt werden. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0026] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel



,

in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgender Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel



,

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4}-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0027] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Ten-

side vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, 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 Alkansulfonate, die aus C_{12-18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern-oder Talgfettsäuren geeignet.

[0028] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von Glycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0029] Weiterhin geeignet sind Alkylsulfate der allgemeinen Formel

$$R\text{-}O\text{-}SO_3M,$$

in der R für einen linearen, verzweigtkettigen oder cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen und M für ein zur Ladungsneutralisation des Schwefelsäurehalbesters führendes Gegenkation steht, insbesondere ein Natrium- oder Kaliumion oder ein Ammoniumion der allgemeinen Formel

$$R^1R^2R^3R^4N^+,$$

in der R^1, R^2, R^3, und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 C-Atomen steht. Bevorzugte Reste R leiten sich von nativen C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen, wie beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen oder sekundären Alkoholen dieser Kettenlängen ab. Weiterhin bevorzugt sind Alkylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. C_{12}-C_{16}-Alkylsulfate und C_{12}-C_{14}-Alkylsulfate sind besonders bevorzugt.

[0030] 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.

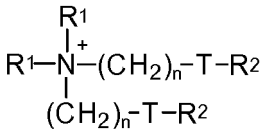
[0031] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18}-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alke(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

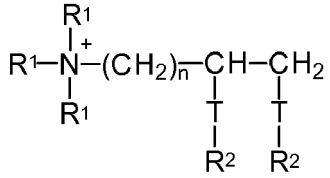
[0032] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

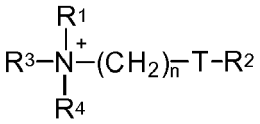
[0033] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0034] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0035] Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:







,

worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6}-Alkyl-, -Alkenyl-oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28}-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n$-T-R^2; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n$-T-R^2; T = - CH_2-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0036] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0037] Zur Pflege der Textilien und zur Verbesserung der Textileigenschaften wie einem weicheren "Griff" (Avivage) und verringerter elektrostatischer Aufladung (erhöhter Tragekomfort) können, in Waschmitteln und insbesondere in Wäschenachbehandlungsmitteln, textilweichmachende Verbindungen eingesetzt werden. Die Wirkstoffe dieser Formulierungen sind quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise das Disteraryldimethylammoniumchlorid, welches jedoch wegen seiner ungenügenden biologischen Abbaubarkeit zunehmend durch quartäre Ammoniumverbindungen ersetzt wird, die in ihren hydrophoben Resten Estergruppen als Sollbruchstellen für den biologischen Abbau enthalten.

[0038] Derartige "Esterquats" mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Mischungen von Methyldiethanolamin und/oder Triethanolamin mit Fettsäuren verestert und die Reaktionsprodukte anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert. Als Appreturwirkstoff geeignet ist Dimethylolethylenharnstoff.

[0039] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylen-phosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder 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 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, 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 ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0040] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen in der oberen Hälfte der

genannten Bereiche werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

[0041] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. 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 Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, 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 liegt in der Regel im Bereich von 100 mg bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0042] Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die 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 $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot y\ H_2O$ 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 ß- als auch δ-Natriumdisilikate ($Na_2Si_2O_5 \cdot y\ H_2O$) 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 eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es n 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 eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 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.

[0043] Buildersubstanzen sind in Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0044] In einer bevorzugten Ausgestaltung weist das Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Verwendung des Begriffes "Builderblock" soll hierbei ausgedrückt werden, dass die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten "Block" zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen beziehungsweise stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicher Weise enthalten sein können. Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, dass sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,
d) bis zu 50 Gew.-% Alkaliphosphat, und
e) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Waschmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

[0046] Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-% , insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

[0047] Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

[0048] Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen könne (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethylendiamin-tetrakis(methylenphos-phonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

[0049] Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Alkaliphosphat, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, enthalten. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) - Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4, existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm^{-3}). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $Na_2H_2P_2O_7$), bei höherer Temperatur in Natiumtrimetaphosphat ($Na_3P_3O_9$) und Madrellsches Salz übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4, ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm^{-3}, hat einen Schmelzpunkt 253° (Zersetzung unter Bildung von $(KPO_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4, ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol (Dichte 2,066 gcm^{-3}, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol (Dichte 1,68 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol Wasser (Dichte 1,52 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $Na_4P_2O_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres oder zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm^{-3} und einen Schmelzpunkt von 73-76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von 2,536 gcm^{-3} aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm^{-3}, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $Na_4P_2O_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815-1,836 gcm^{-3}, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $Na_4P_2O_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $K_4P_2O_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm^{-3} dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate,

[0050] Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $Na_5P_3O_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]$_n$-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P_2O_5, 25% K_2O) in den Handel. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:

$$(NaPO_3)_3 + 2\ KOH \rightarrow Na_3K_2P_3O_{10} + H_2O$$

[0051] Diese sind genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind einsetzbar.

[0052] Hinsichtlich der Komponente e) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Mittel 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, insbesondere ausgewählt aus den Polymerisationsbeziehungsweise Copolymerisationsprodukten von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure enthalten. Unter diesen sind die Homopolymere der Acrylsäure und unter diesen wiederum solche mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 5 000 D bis 15 000 D (PA-Standard) besonders bevorzugt.

[0053] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast®, Lipozym® und/oder Lipex®, Cellulasen wie Celluzyme® und/oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz und 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym, ausgewählt aus den Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen.

[0055] Zu den in den Wasch-, Wäschenachbehandlungs- und Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0056] Aus der Natur stammende Polymere, die in wässrigen flüssigen Mitteln 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 Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane als Verdicker in Frage.

[0057] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0058] Schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere 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 HO-(CHR^{11}-)$_a$OH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR^{11}-)$_a$)$_b$OH vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylenrest, 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 -O-(CHR^{11}-)$_a$O- als auch Polymerdioleinheiten -(O-(CHR^{11}-)$_a$)$_b$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 beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. 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 Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen HO-(CHR^{11}-)$_a$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 HO-CH$_2$-CHR^{11}-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 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese 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, Önanthsäure, 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 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

[0059] Zu den für den Einsatz in Mitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

[0060] Die Mittel können Knitterschutzmittel enthalten, da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0061] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke

oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0062] Die Mittel können optische Aufheller, unter diesen insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze, enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0063] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C_{18}-C_{24}-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0064] Als in den Mitteln, insbesondere den Mitteln in fester Form, gegebenenfalls enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren oder persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht.

[0065] Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder, insbesondere in flüssigen Mitteln, Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 - Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in Waschmitteln vorhanden.

[0066] Zusätzlich können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, 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 beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin 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.

[0067] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen. Zur Herstellung der Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Waschmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0068] In einer auch bevorzugten Ausführungsform liegen die Mittel, insbesondere in konzentrierter flüssiger Form, als Portion in einer ganz oder teilweise wasserlöslichen Umhüllung vor. Die Portionierung erleichtert dem Verbraucher die Dosierbarkeit.

[0069] Die Mittel können dabei beispielsweise in Folienbeutel eingepackt vorliegen. Beutelverpackungen aus was-

serlöslicher 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.

[0070] Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch zur Herstellung von im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbaren Mitteln geeignet 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.

[0071] 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 nacheinanderfolgenden 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 gegeneinanderdrehenden 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.

[0072] Das für die Herstellung der wasserlöslichen Portion verwendete Hüllmaterial ist vorzugsweise ein wasserlöslicher 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, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen. Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 Mol-% bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 Mol-% bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 Mol-% bis 89 Mol-% und insbesondere 82 Mol-% bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol, vorzugsweise von 11 000 g/mol bis 90 000 g/mol, besonders bevorzugt von 12 000 g/mol bis 80 000 g/mol und insbesondere von 13 000 g/mol bis 70 000 g/mol 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.

Beispiel

[0073] Standardisierte flächige Textilstücke von 30 cm mal 30 cm aus Polyamid/Mikropolyamid wurden bei 30 °C mit einem handelsüblichen Sportwaschmittel gewaschen, wobei man der Waschflotte nichts oder 0,1 Gew.-% oder 0,5 Gew.-% - jeweils bezogen auf das Waschmittel - an einem erfindungswesentlichen Polymer, hergestellt nach Beispiel 1 der Europäischen Patentanmeldung EP 3 196 283, zusetzte.

[0074] Nach der Trocknung wurde eine standardisierte künstliche Schlechtgeruchsmixtur "Schweiß" auf jedes Textil aufgesprüht und die Textilien einzeln in jeweils einer Plexiglaskammer mit einem Volumen von 27 l dicht verschlossen bei Raumtemperatur gelagert.

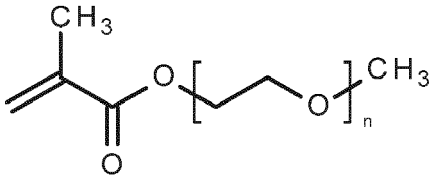
[0075] Nach 2 Stunden wurden die Plexiglaskammern geöffnet und der Inhalt durch jeweils 8 geschulte Personen auf einer Skala von 1 = sehr schwache Intensität bis 10 = sehr starke Intensität geruchlich bewertet. Es ergaben sich die in der folgenden Tabelle angegeben Ergebnisse als Mittelwerte.

Tabelle: Geruchsintensität Schlechtgeruch

Kein Polymer	0,1 Gew.-% Polymer	0,5 Gew.-% Polymer
3,7	3,0	2,3

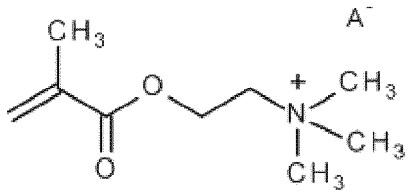
Patentansprüche

1. Verwendung von Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von mindestens einer Verbindung der Formel (I),



(I)

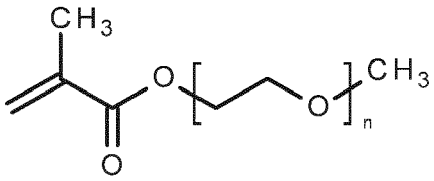
in denen n für eine Zahl gleich oder größer 3, insbesondere für eine Zahl im Bereich von 3 bis 120, bevorzugter für eine Zahl im Bereich von 5 bis 50 und besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 7 bis 46 steht, wobei in einer Ausführungsform n ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Zahlen 7, 23 und 46,
mit mindestens einer Verbindung der Formel (II),



(II)

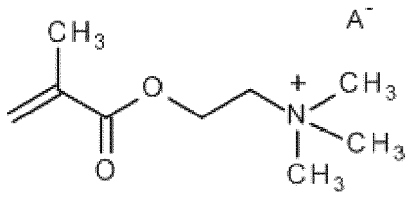
in der A^- für ein Anion, insbesondere ausgewählt aus Halogeniden wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat wie Methylsulfat und Mischungen aus diesen, steht,
zur Beseitigung von Schlechtgerüchen von Textilien, harten Oberflächen und/oder aus Wasch- und/oder Spülmaschineninnenräumen.

2. Verwendung von Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von mindestens einer Verbindung der Formel (I),



(I)

in denen n für eine Zahl gleich oder größer 3, insbesondere für eine Zahl im Bereich von 3 bis 120, bevorzugter für eine Zahl im Bereich von 5 bis 50 und besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 7 bis 46 steht, wobei in einer Ausführungsform n ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Zahlen 7, 23 und 46,
mit mindestens einer Verbindung der Formel (II),



(II)

in der A^- für ein Anion, insbesondere ausgewählt aus Halogeniden wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat wie Methylsulfat und Mischungen aus diesen, steht,
zur Verhinderung der Ausbildung von Schlechtgerüchen auf Textilien, harten Oberflächen und/oder von Spül- und/oder Waschmaschineninnenräumen.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ein Wasch-, Wäschenachbehandlungs- oder Reinigungsmittel einsetzt, das ein erfindungswesentliches Polymer enthält.

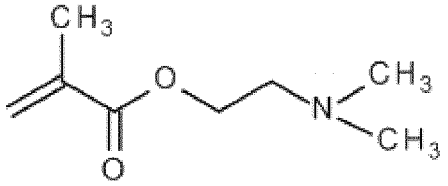
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie durch Zugabe des Polymers zu einer Wasch-, Wäschenachbehandlungs- oder Reinigungsflotte, welches ein von dem Polymer freies Mittel enthält, erfolgt.

5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Polymer, bezogen auf die Menge an von dem entsprechenden Polymer freiem Mittel, im Bereich von 0,0001 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% liegt.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Konzentration an dem Polymer in wässriger Flotte 0,001 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,01 g/l bis 2 g/l beträgt.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Verbindung der allgemeinen Formel (I) n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 120, insbesondere für eine Zahl im Bereich von 5 bis 50 und besonders bevorzugt für eine Zahl im Bereich von 7 bis 46 steht.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil der Menge an Verbindungen der allgemeinen Formel (II), insbesondere nicht mehr als 60 Mol-%, durch die entsprechende nicht quaternierte Verbindung der Formel (III),



(III)

ersetzt ist.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mittlere Molgewicht (Gewichtsmittel) des Polymers im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol, insbesondere von 20 000 g/mol bis 70 000 g/mol liegt.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schlechtgeruch "Schweiß" ist.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 17 18 8534

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A,D	EP 3 196 283 A1 (HENKEL AG & CO KGAA; BASF SE) 26. Juli 2017 (2017-07-26) * Ansprüche *	1-10	INV. C11D3/37
A	US 2014/213748 A1 (BLONDEL FRÉDÉRIC [FR] ET AL) 31. Juli 2014 (2014-07-31) * Ansprüche *	1-10	
A	EP 3 196 284 A1 (HENKEL AG & CO KGAA; BASF SE) 26. Juli 2017 (2017-07-26) * Ansprüche *	1-10	
A	WO 2004/100665 A1 (ARCH UK BIOCIDES LTD) 25. November 2004 (2004-11-25) * Ansprüche; Tabelle 1 *	1-10	
A	WO 2004/055075 A1 (UNILEVER) 1. Juli 2004 (2004-07-01) * Ansprüche; Beispiele *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C11D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	19. Dezember 2017	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 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 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 17 18 8534

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.

19-12-2017

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 3196283 A1	26-07-2017	KEINE	
US 2014213748 A1	31-07-2014	CN 104903368 A	09-09-2015
		EP 2951219 A1	09-12-2015
		ES 2607844 T3	04-04-2017
		FR 3001457 A1	01-08-2014
		US 2014213748 A1	31-07-2014
		US 2015368385 A1	24-12-2015
		WO 2014118465 A1	07-08-2014
EP 3196284 A1	26-07-2017	KEINE	
WO 2004100665 A1	25-11-2004	AT 472937 T	15-07-2010
		EP 1635642 A1	22-03-2006
		JP 4870564 B2	08-02-2012
		JP 2007502320 A	08-02-2007
		WO 2004100665 A1	25-11-2004
WO 2004055075 A1	01-07-2004	AR 042366 A1	15-06-2005
		AT 364642 T	15-07-2007
		AU 2003292028 A1	09-07-2004
		BR 0316933 A	18-10-2005
		CA 2506819 A1	01-07-2004
		CL 2003002612 A1	08-04-2005
		CN 1726239 A	25-01-2006
		DE 60314445 T2	21-02-2008
		EP 1569972 A1	07-09-2005
		ES 2287530 T3	16-12-2007
		US 2004127391 A1	01-07-2004
		WO 2004055075 A1	01-07-2004
		ZA 200504561 B	30-08-2006

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 2010142479 A1 **[0003]**
- WO 2013113444 A1 **[0003]**
- EP 3196283 A **[0073]**