

(19)



(11)

**EP 4 053 328 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**07.09.2022 Patentblatt 2022/36**

(21) Anmeldenummer: **21160298.2**

(22) Anmeldetag: **02.03.2021**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**D06L 4/10** <sup>(2017.01)</sup> **D06L 4/40** <sup>(2017.01)</sup>  
**D06L 4/70** <sup>(2017.01)</sup> **D06P 5/02** <sup>(2006.01)</sup>  
**D06M 16/00** <sup>(2006.01)</sup>

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**D06L 4/40; D06L 4/10; D06L 4/70; D06M 16/003;**  
**D06P 5/02**

(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:  
**KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **CHT Germany GmbH**  
**72072 Tübingen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Gruber, Martin**  
**72072 Tübingen (DE)**

• **Aplas, Thomas**  
**72072 Tübingen (DE)**

(74) Vertreter: **Vos, Derk**  
**Maiwald Patentanwalts- und**  
**Rechtsanwaltsgesellschaft mbH**  
**Elisenhof**  
**Elisenstraße 3**  
**80335 München (DE)**

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäß Regel 137(2)  
EPÜ.

(54) **KOMBINIerte BLEICHBEHANDLUNG FÜR TEXTILIEN**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufhellen eines gefärbten Textils durch eine zumindest partielle Zerstörung eines Farbstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte (A) und (B) in dieser Reihenfolge umfasst und Schritt (A) ein Inkontaktbringen des gefärbten Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxycarbonsäure oder

ein Salz davon umfasst und Schritt (B) ein Inkontaktbringen des aus Schritt (A) erhaltenen Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator und eine Wasserstoffperoxidquelle umfasst.

Die Erfindung betrifft ferner ein Textil, das durch dieses Verfahren erhalten werden kann.

**EP 4 053 328 A1**

**Beschreibung****Technisches Gebiet der Erfindung**

- 5 **[0001]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufhellen von gefärbten Textilien sowie die damit hergestellten Textilien.

**Hintergrund der Erfindung**

- 10 **[0002]** Der unvermindert anhaltende modische Trend zu wash-out und usedlook Effekten bedingt, dass ein Großteil aller mit Indigo oder anderen Farbstoffen gefärbten Denimartikel in weiteren Verarbeitungsschritten durch Waschprozesse, oft in Kombination mit chemischen Behandlungen, ganz oder lokal, meist an beim Tragen exponierten Stellen, aufgehellt beziehungsweise gebleicht werden.

- 15 **[0003]** Der Bleichbehandlung geht oftmals eine abrasive Wäsche mit Enzymen (Cellulasen) und/oder Bimssteinen voraus. Die Bleichbehandlung selbst kann in einem zweiten Bad, das ein Bleichmittel enthält, erfolgen, um die Färbung des kompletten Artikels zusätzlich aufzuhellen und Hell-Dunkel-Kontraste zu verstärken. Daneben wird aber auch die gezielte, lokale Aufhellung der Artikel an entsprechend exponierten Stellen als wesentliches Mittel eingesetzt, um beispielsweise einer Jeans eine wirklich authentische Optik zu verleihen. Dazu wird die Denimoberfläche zuerst lokal begrenzt, beispielsweise an den Oberschenkeln und im Gesäßbereich, mechanisch durch Schleifen aufgeraut. Anschließend wird gezielt an diesen Stellen mit einer Bleichlösung besprüht, die den Farbstoff mehr oder weniger, je nach gewünschter Intensität des Aufhelleffekts, zerstört.

**[0004]** Da seitens des Konsumenten ein großer Bedarf besteht, Kleidungsstücke mit Gebrauchsoptik als Neuware zu erwerben, ist die Bereitstellung des sogenannten Used- oder Vintage-Looks mittlerweile einer der kommerziell wichtigsten Modeeffekte im Freizeit-Bereich.

- 25 **[0005]** Lange Zeit war es allgemein gebräuchlich, die Behandlung zur flächigen Aufhellung von gefärbten Textilien in einem wässrigen Bad in langer Flotte, d.h. bei einem Verhältnis des Trockengewichts der Textilmenge zu dem Gewicht der Flotte von 1:10 oder weniger, mit Hypochloriten, beispielsweise Chlorbleichlauge, durchzuführen. Mit Chlorbleichlauge stand ein einfach erhältliches, kostengünstiges und effizientes Bleichagens zur Verfügung, mit dem eine große Zahl an Farbstoffen, u.a. auch Indigo oder indigoide Farbstoffe, oxidativ entfärbt werden können. Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, dass große Mengen an (adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen) AOXbelastetem Abwasser anfallen, die oftmals zur Einhaltung von behördlich verordneten Grenzwerten nachbehandelt werden müssen. Chlorbleichlauge ist zudem sehr giftig für Wasserorganismen. Der Einsatz chlorbasierter Chemikalien steht daher aufgrund des gestiegenen Umweltbewusstseins stark in der Kritik.

- 30 **[0006]** Ein weiteres, sehr häufig eingesetztes Bleichmittel zur Erzielung solcher Aufhelleffekte ist Kaliumpermanganat. Speziell für die partielle Bleiche von Denimartikeln im Sprühverfahren stellt die Verwendung dieses Bleichmittels ein gängiges Verfahren dar.

- 35 **[0007]** Die Verwendung von Permanganat als verdünnte, wässrige Lösung hat in der praktischen Anwendung Vorteile: Die Bleichwirkung erfolgt sehr rasch innerhalb weniger Minuten, es sind keine erhöhten Temperaturen notwendig; das Bleichmittel selbst ist lagerstabil und der erzielte Bleicheffekt ist gut reproduzierbar. Allerdings sind auch hier gravierende Nachteile bekannt. So zeigt Kaliumpermanganat eine hohe Toxizität für Wasserorganismen und sein massiver Einsatz führt zu hohen Schwermetallgehalten im Abwasser, zudem wird Kaliumpermanganat in der EU seit 2018 als cmr-Stoff (reproduktionstoxisch Kat.2) eingestuft. Darüber hinaus ist bei entsprechender Behandlung ein weiterer Prozessschritt mit zusätzlichem Wasser- und Energieverbrauch zur Entfernung des entstehenden Mangandioxids notwendig.

- 40 **[0008]** Als Alternativen für Hypochlorit und Kaliumpermanganat wurden in den vergangenen Jahren eine Reihe von Ansätzen vorgeschlagen, die aber in der Regel selbst gravierende Nachteile besitzen und sich in der Praxis deshalb nicht durchsetzen konnten.

- 45 **[0009]** Beispiele sind u.a. Überführung von Indigo durch Reduktionsmittel wie Glucose (EP 0 654 557 A1) oder Hydroxyacetone in die lösliche Leukoform, die Verwendung von Ozon (EP 0 554 648 A1), der Einsatz einer Wasserstoffperoxidquelle in Kombination mit einem Eisensalz (WO 95/25195 A1) oder die Verwendung von Peroxodisulfaten als Sauerstoffquelle in Kombination mit einem Übergangsmetallkatalysator (WO 95/20643 A1).

**[0010]** Auch die Verwendung von Wasserstoffperoxid oder Peressigsäure bei der Aufhellung ist bekannt. Diese Substanzen wurden aber nicht als primäres Bleichagens beschrieben, sondern beispielsweise zur Neutralisierung bzw. zur Entfernung von  $\text{MnO}_2$ -Anschmutzungen nach einer  $\text{KMnO}_4$ -Bleiche (WO 92/13987 A1).

- 55 **[0011]** Eine in der Praxis eingesetzte und effektive Methode ist die Verwendung bestimmter aromatischer Peroxycarbonsäuren (WO 2015/162042 A1, EP 3 143 193 A0). Ein im Vergleich zu Chlorbleichlauge oder  $\text{KMnO}_4$  höherer Preis für das Bleichagens sowie die Einstufung als organisches Peroxid, d.h. als Gefahrgut, das nur mit restriktiven Auflagen im internationalen Transport befördert werden kann, haben aber bisher den breiten Durchbruch erschwert.

**[0012]** Weiterhin bekannt ist die Aufhellung von gefärbten Textilien in Gegenwart eines Enzyms. Beispiele sind die Verwendung von Peroxidasen oder Laccasen, zusammen mit einem Mediator und einer Wasserstoffperoxidquelle, als Oxidationsmittel (US 5,851,233 C, WO 96/12846 A1). Auch diese Verfahren haben in der Praxis vereinzelt Anwendung gefunden, konnten sich aber bisher vornehmlich aus Effizienzgründen nicht am Markt durchsetzen, denn zur Erzielung einer starken Aufhellung sind hohe Mengen des vergleichsweise teuren Enzym/Mediator-Komplexes notwendig, was diesen Prozess unökonomisch macht. Weiterhin muss auch diese Behandlung in langer Flotte erfolgen, ein partielles Aufhellen beispielsweise durch Sprühen ist nicht möglich.

**[0013]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zum Aufhellen von gefärbten Textilien im Sinne einer möglichst selektiven, zumindest partiellen Zerstörung der Farbstoffe bzw. Pigmente, mit denen die Textilien gefärbt sind, bereitzustellen, das es einerseits ermöglicht, das Textil flächig bzw. gleichmäßig in der gewünschten Nuance aufzuhellen, andererseits den Bleicheffekt aber auch lokal begrenzt beispielsweise durch Sprüh- oder Pinselauftrag in variabler Intensität zu verstärken. Das Verfahren sollte in seiner aufhellenden Wirkung vergleichbare Ergebnisse wie unter Verwendung anderer Bleichmittel nach dem Stand der Technik ermöglichen. Es sollte ökonomisch sein und universell und problemlos zur Verfügung gestellt werden können, dabei aber mögliche Belastungen und Gefahren sowohl für die Umwelt als auch in der Anwendung signifikant verringern.

**[0014]** Von besonderem Interesse ist dabei die Aufhellung von Textilien, die mit Küpenfarbstoffen, insbesondere mit Indigo oder indigoiden Farbstoffen, gefärbt sind.

**[0015]** Es ist allgemein bekannt, dass Peroxidasen der Enzymklasse EC 1.11.1.7, neben anderen Enzymen wie Laccasen, in der Lage sind, in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oder molekularem Sauerstoff organische Verbindungen, die phenolische Gruppen im Molekül eingebaut haben, oxidieren können. Einerseits ist dabei die oxidierende Wirkung weitgehend auf phenolische Gruppierungen beschränkt, andererseits ist sie diesbezüglich wenig spezifisch, d.h. die meisten Phenolgruppen enthaltenden Moleküle können entsprechend oxidiert werden. Es ist schon länger bekannt, dass man die oxidierende Wirkung von Peroxidasen daher durch Zugabe sogenannter "Enhancer" oder Mediatoren auch auf andere, nicht-phenolische Moleküle erweitern kann. Diese Mediatoren, die typischerweise phenolische Strukturen enthalten, stellen das primäre Substrat für das Enzym dar und werden unter Bildung von Radikalen oxidiert, die ihrerseits wieder die eigentlichen Zielsubstanzen oxidieren.

**[0016]** Als Mediatoren wurden bereits eine Reihe von Molekülklassen beschrieben, darunter substituierte Phenole, Benzidin-, Azino-, Phenothiazin- und Phenoxazinverbindungen (WO 94/12620 A1, WO 96/12846 A1), 2,6-Dimethoxyphenolderivate (WO 96/10079 A1) und 5-(Hydroxyimino)barbitursäurederivate (WO 2013/040991 A1).

**[0017]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine Bleichbehandlung von gefärbten Textilien (wie beispielsweise mit Indigo gefärbten Denimartikeln) mit Peroxidasen der Enzymklasse EC 1.11.1.7, in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle und einem Mediator, durch eine vorgelagerte Behandlung mit einer organischen Persäure oder einem eine derartige Persäure erzeugenden System in seiner Effektivität bzw. aufhellenden Wirkung signifikant gesteigert werden kann.

**[0018]** Dabei ist diese Behandlung als eigenständiger Schritt zu sehen, der das behandelte Substrat vorbereitet und die anschließende Bleichbehandlung mit Peroxidase synergistisch verstärkt. Sie wirkt nicht im Sinne einer zusätzlichen Wasserstoffperoxidquelle gemäß WO 96/12846 A1 (Anspruch 7), denn eine analoge vorgelagerte Behandlung mit reinem Wasserstoffperoxid zeigt diese synergistische Verstärkung nicht (siehe Vergleichsbeispiel 1).

#### **Kurzbeschreibung der Erfindung**

**[0019]** Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zum Aufhellen von gefärbten Textilien durch eine zumindest partielle Zerstörung der Farbstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte (A) und (B) in dieser Reihenfolge umfasst und Schritt (A) eine Behandlung des gefärbten Textils mit einer Peroxocarbonsäure umfasst und Schritt (B) eine Behandlung des gefärbten Textils mit einer Peroxidase, einem Mediator und einer Wasserstoffperoxidquelle umfasst.

**[0020]** Die vorliegende Erfindung umfasst gemäß dem ersten Aspekt insbesondere die folgenden Ausführungsformen [x1] bis [x16].

[1] Verfahren zum Aufhellen eines gefärbten Textils durch eine zumindest partielle Zerstörung eines Farbstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die Schritte (A) und (B) in dieser Reihenfolge umfasst und

Schritt (A) ein Inkontaktbringen des gefärbten Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxocarbonsäure oder ein Salz davon umfasst und

Schritt (B) ein Inkontaktbringen des aus Schritt (A) erhaltenen Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator und eine Wasserstoffperoxidquelle umfasst.

[2] Verfahren nach Ausführungsform [1], dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxocarbonsäure aus

- (a) aliphatischen Peroxocarbonsäuren und
- (b) aromatischen Peroxocarbonsäuren ausgewählt ist,

wobei die aliphatische Peroxocarbonsäure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peroxoameisensäure, Peroxoessigsäure und Peroxopropionsäure, und  
wobei die aromatische Peroxocarbonsäure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peroxobenzoessäure und Monoperoxophthalsäure;  
wobei die Peroxocarbonsäure besonders bevorzugt Peroxoessigsäure ist.

[3] Verfahren nach Ausführungsform [1] oder [2], dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (A) die Peroxocarbonsäure

- (a) als solche oder in Form eines Salzes daraus eingesetzt wird oder
- (b) in situ durch die Kombination einer geeigneten, aktiven Carboxylverbindung mit Wasserstoffperoxid oder einer Wasserstoffperoxidquelle erzeugt wird.

[4] Verfahren nach Ausführungsform [3], dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (A) die Peroxocarbonsäure in situ durch die Kombination einer geeigneten, aktiven Carboxylverbindung mit Wasserstoffperoxid oder einer Wasserstoffperoxidquelle erzeugt wird und

- (a) die aktive Carboxylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Acetylcaprolactam, N, N, N', N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) und 1,2,3-Propantrioltriacetat (Triacetin) und/oder
- (b) die Wasserstoffperoxidquelle ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Percarbonaten, Perboraten und Carbamidperoxid.

[5] Verfahren nach Ausführungsform [3], dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxocarbonsäure in situ durch Kombination von Triacetin und Wasserstoffperoxid erzeugt wird.

[6] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [5], dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (A) das gefärbte Textil mit einer Zusammensetzung umfassend Peroxocarbonsäure oder ein Salz davon und Wasser in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 11, weiter bevorzugt von 6 bis 10, noch weiter bevorzugt von 7 bis 9,5 und besonders bevorzugt von 7,5 bis 9,0 aufweist.

[7] Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen [1] bis [6], dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (B) das Textil mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator, eine Wasserstoffperoxidquelle und Wasser in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,0, weiter bevorzugt 3,0 bis 7,0, noch weiter bevorzugt 3,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5 aufweist.

[8] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [7], dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (A) das Textil mit der verwendeten Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, indem

- (i) die Zusammensetzung auf das Textil gesprüht wird,
- (ii) die Zusammensetzung in einem Behandlungsraum, enthaltend das Textil, vernebelt wird,
- (iii) das Textil in die Zusammensetzung eingetaucht wird,
- (iv) die Zusammensetzung auf das Textil aufgestrichen wird, oder
- (v) eine Kombination von zwei oder mehr der Verfahren (i)-(iv) angewendet wird.

[9] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [8], dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (B) das Textil mit der verwendeten Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, indem

- (i) die Zusammensetzung auf das Textil gesprüht wird,
- (ii) die Zusammensetzung in einem Behandlungsraum, enthaltend das Textil, vernebelt wird,
- (iii) das Textil in die Zusammensetzung eingetaucht wird,
- (iv) die Zusammensetzung auf das Textil aufgestrichen wird, oder
- (v) eine Kombination von zwei oder mehr der Verfahren (i)-(iv) angewendet wird.

[10] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [10], dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (A) und/oder Schritt (B) verwendete Zusammensetzung ferner Verdi-

ckungsmittel, Salze, Markierungsfarbstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Feuchthaltemittel, Dispergiermittel und/oder weitere Hilfsmittel enthält.

[11] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [10], dadurch gekennzeichnet, dass die Peroxidase eine Peroxidase der Enzymklasse EC 1.11.1.7 ist und der Mediator 5-(Hydroxyimino)barbitursäure oder ein Derivat davon ist, bevorzugt Violursäure, 1-Alkylviolursäure, 1,3-Dialkylviolursäure oder ein Ester, Ether, Salz oder Hydrat von Violursäure, 1-Alkylviolursäure, oder 1,3-Dialkylviolursäure ist, weiter bevorzugt Violursäure, 1-(C<sub>1-6</sub>-Alkyl)-Violursäure, 1,3-Di(C<sub>1-6</sub>-Alkyl)-Violursäure oder ein Ester, Ether, Salz oder Hydrat von Violursäure, 1-(C<sub>1-6</sub>-Alkyl)-Violursäure, oder 1,3-Di(C<sub>1-6</sub>-Alkyl)-Violursäure ist, noch weiter bevorzugt Violursäure, 1-(Methyl)-Violursäure, 1,3-Di(Methyl)-Violursäure oder ein Ester, Ether, Salz oder Hydrat von Violursäure, 1-(Methyl)-Violursäure, 1,3-Di(Methyl)-Violursäure ist.

[12] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [11], dadurch gekennzeichnet, dass das Textil Fasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturfasern und Synthefasern umfasst, und mit mindestens einem Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Küpenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen gefärbt ist.

[13] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [12], dadurch gekennzeichnet, dass das Textil aus Cellulosefasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen Cellulosefasern und synthetischen Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Synthefasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterfasern, Polyamidfasern, Polyether- und Polyesterurethanfasern, Polyacrylnitrilfasern und Celluloseacetatfasern besteht.

[14] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [13], dadurch gekennzeichnet, dass das Textil mit Indigo, indigoiden Farbstoffen (d.h. Farbstoffen mit einer chemischen Substruktur, die der des Indigo entspricht, wie etwa beispielsweise Selenindigo, Thioindigo, Oxindigo, Indirubin, Indigokarmin, 6,6'-Dibromindigo, 5,5',7,7'-Tetrabromindigo, 2-(5-Bromindol)-5-brom-2'-thionaphthenindigo, 4,7,4',7'-Tetrachlorthioindigo, Indanthrenbrillantrosa R, Tetrachlorindigo) oder Schwefelschwarz (C.I. Sulphur Black 1) oder mit Kombinationen dieser Farbstoffe gefärbt ist.

[15] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [14], dadurch gekennzeichnet, dass der in dem gefärbten Textil vorliegende Farbstoff

- (a) einen erwünschten oder
- (b) unerwünschten Farbeindruck

beim Betrachter hervorruft.

[16] Verfahren nach einer der Ausführungsformen [1] bis [15], dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (A) verwendete Zusammensetzung keine Peroxidase enthält.

**[0021]** Ein zweiter Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Textil, das gemäß dem Verfahren des ersten Aspekts der Erfindung erhältlich ist. Insbesondere umfasst die vorliegende Erfindung gemäß dem zweiten Aspekt ein Textil, das durch ein Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen [1] bis [16] erhältlich ist.

**[0022]** Nachfolgend wird die Erfindung im Detail beschrieben.

### **Detaillierte Beschreibung der Erfindung**

Schritt (A):

**[0023]** Diese erfindungsgemäße, vorgelagerte Behandlung (Schritt (A)) kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Sie kann in Form einer Waschbehandlung in langer Flotte, z.B. in einer üblichen Trommelwaschmaschine (wie in Beispiel 5 bzw. 6 veranschaulicht) erfolgen. Sie kann aber auch in speziellen Maschinen mithilfe einer sogenannten Vernebelungstechnik mit sehr kurzen Flottenverhältnissen durchgeführt werden. Solche Maschinen werden derzeit von einer Reihe von Herstellern angeboten wie beispielsweise CORE von Tonello, E-Flow von Jeanologia, ECO Finish von CareApplications oder TECHNO FLOW von VAV Technology (wie in den Beispielen 1 bis 3 veranschaulicht). Möglich ist auch eine vorgelagerte Applikation durch Sprühauftrag, z.B. mittels einer gebrauchtsüblichen Sprühpistole, wobei die Behandlung flächig (auch als "all over" bezeichnet) oder gezielt lokal (z.B. an beim Gebrauch exponierten Stellen) erfolgen kann (wie im Beispiel 4 veranschaulicht).

**[0024]** Die vorgelagerte Behandlung (Schritt (A)) kann mit aliphatischen Peroxocarbonsäuren wie Peroxoameisensäure, Peroxoessigsäure oder Peroxopropionsäure oder mit aromatischen Peroxocarbonsäuren wie Peroxobenzoessäure oder Monoperoxophthalsäure erfolgen. Bevorzugt ist dabei aus Gründen der Verfügbarkeit sowie aus ökonomischen Gründen Peroxoessigsäure.

**[0025]** Die erfindungsgemäße Peroxocarbonsäure kann dabei bereits als solche vorliegen bzw. im Behandlungsschritt eingesetzt werden. Üblicherweise sind Peroxocarbonsäuren in reiner Form bzw. als wässrige Verdünnung nicht stabil, d.h. sie zersetzen sich mehr oder weniger spontan bzw. hydrolysieren zur korrespondierenden Carbonsäure und Wasserstoffperoxid. Daher werden üblicherweise sogenannte Gleichgewichts-Persäuren verwendet, die aus Peroxocarbonsäure, Carbonsäure, Wasserstoffperoxid und Wasser in einer Mischung bestehen, die dem Gleichgewicht aus Hydrolyse und Bildung aus den Edukten entspricht. Sie kann aber auch durch Kombination von Wasserstoffperoxid und einer geeigneten, aktiven Carboxylverbindung wie z.B. N-Acetylcaprolactam, N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED) oder 1,2,3-Propantrioltriacetat (Triacetin) in der Behandlungsflotte in situ erzeugt werden, wobei das Wasserstoffperoxid seinerseits als solches eingesetzt oder aus Precursoren wie z.B. Percarbonat, Perborat oder Carbamidperoxid freigesetzt werden kann.

**[0026]** Schritt (A) wird typischerweise in wässriger Lösung durchgeführt, d.h. die verwendete Peroxocarbonsäure und/oder die zur Bildung der Peroxocarbonsäure verwendeten Substanzen (sowie ggf. verwendete Hilfsstoffe) werden in Wasser gelöst oder dispergiert.

**[0027]** Dabei weist die wässrige Lösung bzw. Dispersion typischerweise einen pH-Wert > 5, bevorzugt > 6, weiter bevorzugt > 7 und noch weiter bevorzugt > 7,5 auf. Bevorzugt wird der Schritt (A) bei einem pH-Wert von 5 bis 11, weiter bevorzugt von 6 bis 10, noch weiter bevorzugt von 7 bis 9,5 und besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9 durchgeführt. Um den pH-Wert einzustellen können Basen wie etwa Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid verwendet werden.

**[0028]** Schritt (A) kann bei einer beliebigen Temperatur, bei der die verwendete wässrige Lösung flüssig ist, durchgeführt werden. Typischerweise liegt die Temperatur im Bereich von 20 °C bis 70 °C oder auch 25 °C bis 60 °C.

**[0029]** Dem Fachmann ist geläufig, dass eine höhere Konzentration der Peroxocarbonsäure oder eines Salzes davon in der Regel zu einer stärkeren Bleichwirkung bzw. zu einer Bleichwirkung in kürzerer Zeit führt. Andererseits kann mit einer erhöhten Konzentration ein Materialeinsatz verbunden sein, der so hoch ist, dass er auch angesichts der erzielten Bleichwirkung nicht wirtschaftlich und somit nicht wünschenswert sein kann. Dementsprechend kann es erforderlich sein, die Konzentration der Peroxocarbonsäure oder eines Salzes davon zu optimieren, um ein besonders vorteilhaftes Ergebnis zu erzielen. Der Fachmann kann auf die in den Beispielen der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Konzentrationen Bezug nehmen, um entsprechende Anhaltspunkte zur Optimierung zu erhalten.

**[0030]** Schritt (B):

Die anschließende Behandlung (Schritt (B)) mit der Peroxidase/Mediator-Kombination kann ebenfalls entweder in langer Flotte oder mittels Vernebelungstechnik in einer geschlossenen Maschine erfolgen. Ein Sprühauftrag ist zwar grundsätzlich ebenfalls möglich, da in diesem Fall aber die Freisetzung enzymhaltiger Aerosole wegen der Gefahr einer Sensibilisierung der Atemwege vermieden werden muss, wird diese Variante aufgrund des Gefährdungspotentials und der daher vorzusehenden Schutzvorrichtungen nicht bevorzugt.

**[0031]** Grundsätzlich können alle möglichen Applikationsformen der vorgelagerten Behandlung in beliebiger Weise mit allen möglichen Formen der anschließenden Peroxidasebehandlung kombiniert werden. Durch geeignete Kombinationen kann dabei das Erscheinungsbild des resultierenden Aufhellungseffekts (z.B. hinsichtlich Kontrast oder Farbton) gesteuert werden.

**[0032]** Die anschließende Behandlung (Schritt B) wird mit Peroxidasen der Enzymklasse EC 1.11.1.7, in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle und einem Mediator, durchgeführt. Bevorzugt werden als Mediatoren Verbindungen aus der Gruppe der 5-(Hydroxyimino)barbitursäurederivate wie z.B. Violursäure, 1-Alkylviolursäure, 1,3 Dialkylviolursäure oder deren Ester, Ether, Salze oder Hydrate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dabei 5-(Hydroxyimino)-barbitursäure (Violursäure).

**[0033]** Als Peroxidquelle kann Wasserstoffperoxid als solches eingesetzt werden, es kann aber auch aus Precursoren wie z.B.

**[0034]** Alkalipercarbonaten, Alkaliperboraten oder Carbamidperoxid freigesetzt werden.

**[0035]** Schritt (B) wird typischerweise in wässriger Lösung durchgeführt, d.h. die verwendete Kombination von Peroxidase und Mediator (sowie ggf. verwendete Hilfsstoffe) und Wasserstoffperoxid werden in Wasser gelöst oder dispergiert. Der pH-Wert der wässrigen Lösung hängt vom Aktivitätsoptimum der verwendeten Peroxidase ab und muss unabhängig von Schritt (A) entsprechend eingestellt werden. Kommerziell erhältliche Peroxidasen haben oftmals ein Aktivitätsoptimum im sauren pH-Bereich. In diesem Fall kann der pH-Wert mit geeigneten organischen und anorganischen Säuren wie Adipinsäure, Maleinsäure, Zitronensäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure oder Organonophosphonaten eingestellt und gegebenenfalls mit Basen wie etwa Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid abgepuffert werden. Liegt das Aktivitätsoptimum der Peroxidase bei pH-Werten oberhalb des Neutralpunkts, kann der pH-Wert entsprechend mit Basen eingestellt werden. Dafür in Frage kommen beispielsweise Alkalicarbonat, -hydrogencarbonat, -acetat,

-citrate, -phosphate oder -phosphonate sowie Ammoniak oder Amine. Dabei weist die wässrige Lösung typischerweise einen pH-Wert < 10,0, bevorzugt < 7,0, weiter bevorzugt < 6,0, noch weiter bevorzugt < 5,5 auf. Typischerweise liegt der pH-Wert in einem Bereich von 2,5 bis 10,0, bevorzugt aufgrund der allgemeinen Verfügbarkeit geeigneter Peroxidasen in einem Bereich von 3,0 bis 7,0, weiter bevorzugt in einem Bereich von 3,0 bis 6,0, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 3,5 bis 5,5.

**[0036]** Schritt (B) kann bei einer beliebigen Temperatur, bevorzugt beim Aktivitätsoptimum der verwendeten Peroxidase, durchgeführt werden. Typischerweise liegt die Temperatur im Bereich von 20 °C bis 70 °C oder auch 30 °C bis 60 °C.

**[0037]** Es versteht sich für den Fachmann von selbst, dass die eingesetzten Konzentrationen von Peroxidase, Mediator und Wasserstoffperoxidquelle zur Erzielung einer Bleichwirkung, die hinsichtlich des erforderlichen Materialeinsatzes und der benötigten Zeit besonders effizient ist, aufeinander abgestimmt sein sollten. Der Fachmann kann beispielsweise auf die im Stand der Technik wie etwa WO 2013/040991 A1 und in den Beispielen der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Konzentrationen Bezug nehmen, um entsprechende Anhaltspunkte zu erhalten.

**[0038]** Das Textil ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung nicht sonderlich beschränkt, d.h. es kann aus gängigen Natur- oder Synthetikfasern oder einer Kombination von beidem bestehen, sofern die aufgetragenen Farbstoffe einer Bleiche in wässrigem Medium unter atmosphärischen Bedingungen zugänglich sind. Bevorzugt handelt es sich um Textilien aus Cellulosefasern wie z.B. Baumwolle, Viskose- oder Lyocellfasern, allein oder in Mischung, oder in Mischung mit Synthetikfasern wie z.B. Polyester- oder Elasthanfasern. Das Textil kann gewebt, gestrickt, gewirkt oder ein Vliesmaterial sein. Eine bevorzugte Textilform ist dabei Denim.

**[0039]** Das Textil kann mit einem beliebigen Farbstoff oder Pigment gefärbt sein, d.h. der Farbstoff oder das Pigment ist nicht beschränkt, vorausgesetzt, dass der Farbstoff oder das Pigment durch Einwirken einer Peroxycarbonsäure in wässriger Lösung und/oder durch Einwirken einer Peroxidase in Kombination mit Wasserstoffperoxid zerstört werden kann. Es ist bevorzugt, dass das Textil mit einem Direkt-, Reaktiv-, Schwefel- oder Küpenfarbstoff gefärbt ist, wie etwa C.I. Direct Red 75, C.I. Direct Blue 71, C.I. Direct Black 62, C.I. Sulphur Black 1 oder C.I. Pigment Blue 66 (Indigo). In besonders bevorzugten Ausführungsformen ist das Textil mit Indigo gefärbt.

**[0040]** Im direkten Vergleich zu einer alleinigen Peroxidasebleiche (entsprechend Schritt (B) des erfindungsgemäßen Verfahrens) zeigt die Kombination von Schritt (A) und Schritt (B) in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eine verbesserte Wirkung, d.h. eine stärker ausgeprägte Aufhellung des Textils.

**[0041]** Die Erfindung wird durch die im Folgenden beschriebenen Beispiele weiter veranschaulicht.

### **Beispiele:**

#### **Verwendete Materialien:**

#### **[0042]**

BEISOL T 2090-G: Bakterienamylase zum Abbau von Stärkeschlichte bei 20 - 105 °C (CHT Germany GmbH)  
DENIMCOL CLEAN SMX-2: Hilfsmittel zur Verringerung der Rück-Anschmutzung durch abgelösten Indigo in Denim-Waschprozessen (CHT Germany GmbH)  
organIQ BIOPOWER: Cellulasemischung für Nebelauftragstechnik zur Erzielung von Stonewashoptiken mit Biopolisheffekt (CHT Germany GmbH)  
Novozym 59127: Peroxidase zur Oxidation von Phenolen und anderen redox-aktiven Verbindungen in Chinone und andere oxidierte Spezies (Novozymes).

**[0043]** Mengenangaben in % beziehen sich (sofern nicht anders angegeben) stets auf das jeweilige Warengewicht

#### **Verfahren zur Vorbereitung der Textilproben:**

**[0044]** Denim-Jeanshosen aus Serienproduktion zweier unterschiedlicher Hersteller (Denim 1 und Denim 2) wurden nach einem üblichen Verfahren auf einer Trommelwaschmaschine in langer Flotte (1,0 % BEISOL T 2090-G und 0,8 g/l DENIMCOL CLEAN SMX-2, Flottenverhältnis 1:8, 10 min bei 40 °C) enzymatisch entschlichtet und nach Zwischenspülen und Trocknen einer Biopolish-Cellulasebehandlung (Sprühflotte mit 30,0 g/l organIQ BIOPOWER (und 0,1 g/l Zitronensäure, Flottenaufnahme in Relation zum Warengewicht (Pick-up): 30 %, 30 min bei Raumtemperatur) mittels Nebelauftragstechnik (Tonello G1 70 LW1 mit CORE-Verneblungssystem) unterzogen, danach wurde gespült und getrocknet.

**[0045]** Von den so erhaltenen Mustern wurde jeweils an 3 Stellen (Hosenvorderseite, mittlerer Oberschenkelbereich) der Y-Wert nach CIE (wie unter "Bestimmung des Bleicheffekts" beschrieben) als Basiswert für die Beurteilung der nachfolgend aufgeführten Anwendungsbeispiele bestimmt.

**[0046]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von Y = 16,5 und für Denim 2 von Y = 15,2.

**[0047]** In allen im Folgenden beschriebenen Ausführungsbeispielen wurden nur Materialien mit dieser Standardvorbehandlung verwendet.

Bestimmung des Bleicheffekts:

**[0048]** Zur Charakterisierung des visuellen Eindrucks der Artikel nach erfolgter Behandlung wurden auf beiden Denim-Waren jeweils die Y-Werte nach CIE mittels Datacolor International SF 600 Plus-CT, Blende 30 mm LAV, 4-fach-Messung, Kalibrierung Normlicht D 65 bestimmt.

**[0049]** Als Maß für den erhaltenen Bleicheffekt wurde ein Wert  $\Delta Y$  berechnet.

**[0050]** Dieser ergibt sich aus dem Y-Wert nach Behandlung gemäß Ausführungsbeispiel, von dem der Y-Wert des Referenzbeispiels in der entsprechenden Behandlungsart (Lange Flotte oder Vernebelungstechnik) subtrahiert wurde (Ausnahme Vergleichsbeispiel 2, siehe dort).

**[0051]** Eine Übersicht der Ausführungsbeispiele und der zugehörigen Y-Werte ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

Tabelle 1

Ausführungsbeispiel	Bezeichnung	Behandlungsart	Ausführung
Warenvorbereitung	V	Lange Flotte	Enzymvorbehandlung
Referenzbeispiel 1	R1	Verneblungstechnik	Blindbehandlung Schritt B
Referenzbeispiel 2	R2	Lange Flotte	Blindbehandlung Schritt B
Beispiel 1	B1	Verneblungstechnik	Schritt A erfindungsgemäß Schritt B
Beispiel 2	B2	Verneblungstechnik	Schritt A erfindungsgemäß Schritt B
Beispiel 3	B3	Verneblungstechnik	Schritt A erfindungsgemäß Schritt B
Beispiel 4	B4	Sprühauftrag + Verneblungstechnik	Schritt A erfindungsgemäß Schritt B
Vergleichsbeispiel 1	VB1	Verneblungstechnik	Schritt A nur H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Schritt B
Vergleichsbeispiel 2	VB2	Verneblungstechnik	Blindbehandlung Schritt A erfindungsgemäß
Vergleichsbeispiel 3	VB3	Verneblungstechnik	Schritt B Schritt B (Doppelbehandlung)
Beispiel 5	B5	Lange Flotte	Schritt A erfindungsgemäß Schritt B
Beispiel 6	B6	Lange Flotte	Schritt A erfindungsgemäß Schritt B

Tabelle 2

Behandlungsbeispiel	Ermittlung $\Delta Y$	Mittelwert Y (Denim 1)	$\Delta Y$ (Denim 1)	Mittelwert Y (Denim 2)	$\Delta Y$ (Denim 2)
V	-	16,5	-	15,2	-
R1	-	26,2	-	22,0	-
R2	-	29,2	-	25,7	-
B1	$Y_{B1} - Y_{R1}$	34,1	7,9	28,6	6,6
B2	$Y_{B2} - Y_{R1}$	31,3	5,1	27,0	5,0
B3	$Y_{B3} - Y_{R1}$	33,8	7,6	28,4	6,4
B4	$Y_{B4} - Y_{R1}$	44,8	18,6	37,2	15,2
VB1	$Y_{VB1} - Y_{R1}$	26,8	0,6	22,8	0,8
VB2	$Y_{VB2} - Y_V$	18,2	1,7	17,3	2,1
VB3	$Y_{VB3} - Y_{R1}$	37,5	11,3	31,8	9,8
B5	$Y_{B5} - Y_{R2}$	36,0	6,8	31,7	6,0



(fortgesetzt)

Behandlungsbeispiel	Ermittlung $\Delta Y$	Mittelwert Y (Denim 1)	$\Delta Y$ (Denim 1)	Mittelwert Y (Denim 2)	$\Delta Y$ (Denim 2)
B6	$Y_{B6} - Y_{R2}$	35,6	6,4	31,6	5,9

Referenzbeispiel 1:

**[0052]** Zunächst wurde eine Blindbehandlung (Simulation des Behandlungsschritts A ohne Chemikalien) durchgeführt: Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst nur mit Wasser ohne Zusätze in Vernebelungstechnik (Pick-Up 25%, 25 min) behandelt, um eine Vergleichbarkeit des Ergebnisses hinsichtlich mechanischer Belastung und Behandlungsdauer mit den erfindungsgemäßen Beispielen zu gewährleisten.

**[0053]** Anschließend erfolgte unmittelbar eine 2-stufige Behandlung mit Peroxidase (Behandlungsschritt B) bei Raumtemperatur (15 g/l Novozym 59127, pH 4,5 mit Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer, 45 % Pick-Up, danach 3,2 g/l  $H_2O_2$ , 30 % Pick-Up, 10 min Nachlauf), gefolgt von einer alkalischen Nachwäsche bei 40 °C in langer Flotte (2,5 g/l  $Na_2CO_3$ , FV 1:8, 10 min), abschließend Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0054]** Von den so erhaltenen Mustern wurde jeweils an 3 Stellen (Hosenvorderseite, mittlerer Oberschenkelbereich) der Y-Wert nach CIE wie beschrieben bestimmt.

**[0055]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 26,2$  und für Denim 2 von  $Y = 22,0$ .

Beispiel 1:

**[0056]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst einem erfindungsgemäßen Behandlungsschritt A mit Triacetin und Wasserstoffperoxid in Vernebelungstechnik (3,0 ml/l Triacetin, 6,0 ml/l  $H_2O_2$  35%, pH 8,5 mit NaOH eingestellt, 25% Pick-Up, 25 min) unterzogen.

**[0057]** Anschließend erfolgte unmittelbar eine 2-stufige Behandlung (Behandlungsschritt B) analog dem Referenzbeispiel 1 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer,  $H_2O_2$ ) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0058]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0059]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 34,1$  und für Denim 2 von  $Y = 28,6$ .

**[0060]** Im Vergleich zum Referenzbeispiel (nur Schritt (B)) führt der zusätzliche Schritt (A) zu einer deutlichen Steigerung des Bleicheffekts (Denim 1:  $\Delta Y = 7,9$ ; Denim 2:  $\Delta Y = 6,6$ ).

Beispiel 2:

**[0061]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst einem erfindungsgemäßen Behandlungsschritt A mit Triacetin und Wasserstoffperoxid in Vernebelungstechnik (1,5 ml/l Triacetin, 3,0 ml/l  $H_2O_2$  35%, pH 8,5 mit NaOH eingestellt, 25% Pick-Up, 25 min) unterzogen.

**[0062]** Anschließend erfolgte unmittelbar eine 2-stufige Behandlung (Behandlungsschritt B) analog dem Referenzbeispiel 1 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer,  $H_2O_2$ ) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0063]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0064]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 31,3$  und für Denim 2 von  $Y = 27,0$ .

**[0065]** Entsprechend der geringeren Menge an Peroxycarbonsäure in Schritt (A) fällt die Steigerung des Bleicheffekts geringer aus (Denim 1:  $\Delta Y = 5,1$ ; Denim 2:  $\Delta Y = 5,0$ ).

Beispiel 3:

**[0066]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst einem erfindungsgemäßen Behandlungsschritt A mit N-Acetylcaprolactam und Wasserstoffperoxid in Vernebelungstechnik (3,0 ml/l N-Acetylcaprolactam, 6,0 ml/l  $H_2O_2$  35%, pH 8,5 mit NaOH eingestellt, 25% Pick-Up, 25 min) unterzogen.

**[0067]** Anschließend erfolgte unmittelbar eine 2-stufige Behandlung (Behandlungsschritt B) analog dem Referenzbeispiel 1 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer,  $H_2O_2$ ) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0068]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0069]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 33,8$  und für Denim 2 von  $Y = 28,4$ .

**[0070]** Die Verwendung von N-Acetylcaprolactam anstelle von Triacetin als Precursor zur Erzeugung der Percarbonsäure führt zu einer vergleichbaren Steigerung des Bleicheffekts (Denim 1:  $\Delta Y = 7,6$ ; Denim 2:  $\Delta Y = 6,4$ ).

Beispiel 4:

**[0071]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst auf der Vorderseite eines Hosenbeins im Oberschenkelbereich zur lokalen Verstärkung des Effekts mittels einer Standard-Sprühpistole mit einer erfindungsgemäßen Flotte (6,0 ml/l Triacetin, 12,0 ml/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%, 0,5 g/l NaOH 50 %) besprüht (20% Pick-Up) und anschließend ohne weitere Wartezeit einer analogen Behandlung wie im Beispiel 1 unterzogen.

**[0072]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0073]** Dabei ergab sich auf dem Hosenbein ohne lokale Sprühvorbehandlung ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 33,8$  und für Denim 2 von  $Y = 28,7$ . Auf dem Hosenbein mit lokaler Sprühvorbehandlung ergab sich im Zentrum der Sprühfläche ein Mittelwert für Denim 1 von 44,8 und für Denim 2 von 37,2.

**[0074]** Durch den lokal stark erhöhten Sprühaufrag in Schritt (A) wird der Bleicheffekt in der Sprühfläche nochmals deutlich verstärkt (Denim 1:  $\Delta Y = 18,6$ ; Denim 2:  $\Delta Y = 15,2$ )

Vergleichsbeispiel 1:

**[0075]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst einer nicht erfindungsgemäßen Behandlung, analog Schritt (A) aber nur mit Wasserstoffperoxid, in Vernebelungstechnik (6,0 ml/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%, 25% Pick-Up, 25 min) unterzogen.

**[0076]** Anschließend erfolgte unmittelbar eine 2-stufige Behandlung analog dem Referenzbeispiel 1 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0077]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0078]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 26,8$  und für Denim 2 von  $Y = 22,8$ .

**[0079]** Eine Vorbehandlung analog Schritt (A) ohne Gegenwart einer Peroxycarbonsäure führt demnach nicht zu einer signifikanten Steigerung des Bleicheffekts der Peroxidasebehandlung (Denim 1:  $\Delta Y = 0,6$ ; Denim 2:  $\Delta Y = 0,8$ )

Vergleichsbeispiel 2:

**[0080]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst nur mit Wasser ohne Zusätze in Vernebelungstechnik (Pick-Up 25%, 25 min) analog dem Referenzbeispiel 1 behandelt.

**[0081]** Anschließend erfolgte unmittelbar eine Behandlung mit Triacetin und Wasserstoffperoxid (entsprechend einem Behandlungsschritt A) in Vernebelungstechnik (3,0 ml/l Triacetin, 6,0 ml/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  35%, 0,25 g/l NaOH 50 %, 25% Pick-Up, 25 min), gefolgt von einer alkalischen Nachwäsche bei 40 °C in langer Flotte (2,5 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 10 min), abschließend Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0082]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0083]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 18,2$  und für Denim 2 von  $Y = 17,3$ .

**[0084]** Der Bleicheffekt des alleinigen Behandlungsschritts (A) analog zu Beispiel 1 ist vergleichsweise schwach. Die Steigerung zur Warenvorbereitung (Enzymvorbehandlung) ist deutlich geringer (Denim 1:  $\Delta Y = 1,7$ ; Denim 2:  $\Delta Y = 2,1$ ) als der synergistische Effekt der Kombination von Schritt (A) und (B) in Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 3:

**[0085]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden direkt (ohne Behandlungsschritt A) einer 2-stufigen Behandlung (Behandlungsschritt B) analog dem Referenzbeispiel 1 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler unterzogen. Diese Behandlung wurde ein zweites Mal wiederholt (Doppelbehandlung).

**[0086]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0087]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von  $Y = 37,5$  und für Denim 2 von  $Y = 31,8$ .

**[0088]** Wird anstelle der Kombinationsbehandlung aus Schritt (A) und (B) eine Doppelbehandlung mit Peroxidase durchgeführt, führt dies zu einem vergleichbaren bzw. leicht stärkeren Bleicheffekt. Da eine Peroxidasebehandlung aber gleichzeitig einem Mehrfachen der Kosten des erfindungsgemäßen Schritts (A) entspricht, ist die erfindungsgemäße Kombination wesentlich ökonomischer.

Referenzbeispiel 2:

**[0089]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst nur mit Wasser ohne Zusätze (Simulation des Behandlungsschritts A ohne Chemikalien) in einer Trommelwaschmaschine (Flottenverhältnis 1:7, 20 min bei 35 °C) behandelt, um eine Vergleichbarkeit des Ergebnisses hinsichtlich mechanischer Belastung und

Behandlungsdauer mit den erfindungsgemäßen Beispielen zu gewährleisten.

**[0090]** Nach Badwechsel erfolgte unmittelbar eine 3-stufige Behandlung in langer Flotte (Flottenverhältnis 1:7) mit Peroxidase (Behandlungsschritt B) bei 35 °C (5 min Vorlauf mit Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer bei pH 3,5, Zugabe von 5 g/l Novozym 59127, nach 15 min Zugabe von 3,2 g/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 15 min Nachlauf), gefolgt von einer alkalischen Nachwäsche bei 40 °C in langer Flotte (FV 1:8, 2,5 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 10 min), abschließend Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0091]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0092]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von Y = 29,2 und für Denim 2 von Y = 25,7.

Beispiel 5:

**[0093]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst einem erfindungsgemäßen Behandlungsschritt A in einer Trommelwaschmaschine mit Triacetin und Wasserstoffperoxid unterzogen (3,0 ml/l Triacetin, 6,0 ml/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 35%, 0,25 g/l NaOH 50 %, Flottenverhältnis 1:7, 20 min bei 35 °C). Nach Badwechsel erfolgte unmittelbar eine 3-stufige Behandlung (Behandlungsschritt B) analog dem Referenzbeispiel 2 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0094]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0095]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von Y = 36,0 und für Denim 2 von Y = 31,7.

**[0096]** Die signifikante Steigerung des Bleicheffekts (Denim 1: ΔY = 6,8; Denim 2: ΔY = 6,0) durch eine Kombination von Schritt (A) und (B) ist demnach unabhängig von der gewählten Behandlungsart.

Beispiel 6:

**[0097]** Denim-Jeans mit Standardvorbehandlung (Denim 1 und Denim 2) wurden zunächst einem erfindungsgemäßen Behandlungsschritt A in einer Trommelwaschmaschine mit 15 %iger Gleichgewichtssperessigsäure unterzogen (7,0 ml/l BEIBLEACH PE 15, 5,0 ml/l NaOH 50 %, Flottenverhältnis 1:7, 20 min bei 35 °C). Nach Badwechsel erfolgte unmittelbar eine 3-stufige Behandlung (Behandlungsschritt B) analog dem Referenzbeispiel 2 (Peroxidase, Na-Hydrogenphosphat-Adipinsäure-Puffer, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mit alkalischer Nachwäsche, Spülen, Schleudern und Trocknen im Tumbler.

**[0098]** Von den so erhaltenen Mustern wurde der Y-Wert nach CIE analog zum Referenzbeispiel 1 bestimmt.

**[0099]** Dabei ergab sich ein Mittelwert für Denim 1 von Y = 35,6 und für Denim 2 von Y = 31,6.

**[0100]** Die direkte Verwendung der Percarbonsäure anstelle der Erzeugung aus einem Precursor führt zu einer vergleichbaren Steigerung des Bleicheffekts (Denim 1: ΔY = 6,4; Denim 2: ΔY = 5,9)

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufhellen eines gefärbten Textils durch eine zumindest partielle Zerstörung eines Farbstoffs, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die Schritte (A) und (B) in dieser Reihenfolge umfasst und

Schritt (A) ein Inkontaktbringen des gefärbten Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxocarbonsäure oder ein Salz davon umfasst und

Schritt (B) ein Inkontaktbringen des aus Schritt (A) erhaltenen Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator und eine Wasserstoffperoxidquelle umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxocarbonsäure aus

- (a) aliphatischen Peroxocarbonsäuren und
- (b) aromatischen Peroxocarbonsäuren ausgewählt ist,

wobei die aliphatische Peroxocarbonsäure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peroxoacetoessigsäure, Peroxoessigsäure und Peroxopropionsäure, und

wobei die aromatische Peroxocarbonsäure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peroxobenzoessäure und Monoperoxophthalsäure;

wobei die Peroxocarboncarbonylsäure besonders bevorzugt Peroxoessigsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) die Peroxocarbonsäure

- (a) als solche oder in Form eines Salzes daraus eingesetzt wird oder

(b) in situ durch die Kombination einer geeigneten, aktiven Carboxylverbindung mit Wasserstoffperoxid oder einer Wasserstoffperoxidquelle erzeugt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) die Peroxocarbonsäure in situ durch die Kombination einer geeigneten, aktiven Carboxylverbindung mit Wasserstoffperoxid oder einer Wasserstoffperoxidquelle erzeugt wird und

(a) die aktive Carboxylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Acetylcaprolactam, N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED) und 1,2,3-Propantrioltriacetat (Triacetin)

und/oder

(b) die Wasserstoffperoxidquelle ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Percarbonaten, Perboraten und Carbamidperoxid.

5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxocarbonsäure in situ durch Kombination von Triacetin und Wasserstoffperoxid erzeugt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) das gefärbte Textil mit einer Zusammensetzung umfassend Peroxocarbonsäure oder ein Salz davon und Wasser in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 11, weiter bevorzugt von 6 bis 10, noch weiter bevorzugt von 7 bis 9,5 und besonders bevorzugt von 7,5 bis 9,0 aufweist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (B) das Textil mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator, eine Wasserstoffperoxidquelle und Wasser in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,0, weiter bevorzugt 3,0 bis 7,0, noch weiter bevorzugt 3,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5 aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) das Textil mit der verwendeten Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, indem

- (i) die Zusammensetzung auf das Textil gesprüht wird,
- (ii) die Zusammensetzung in einem Behandlungsraum, enthaltend das Textil, vernebelt wird,
- (iii) das Textil in die Zusammensetzung eingetaucht wird,
- (iv) die Zusammensetzung auf das Textil aufgestrichen wird, oder
- (v) eine Kombination von zwei oder mehr der Verfahren (i)-(iv) angewendet wird;

und/oder

in Schritt (B) das Textil mit der verwendeten Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, indem

- (i) die Zusammensetzung auf das Textil gesprüht wird,
- (ii) die Zusammensetzung in einem Behandlungsraum, enthaltend das Textil, vernebelt wird,
- (iii) das Textil in die Zusammensetzung eingetaucht wird,
- (iv) die Zusammensetzung auf das Textil aufgestrichen wird, oder
- (v) eine Kombination von zwei oder mehr der Verfahren (i)-(iv) angewendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxidase eine Peroxidase der Enzymklasse EC 1.11.1.7 ist und der Mediator ein 5-(Hydroxyimino)barbitursäurederivat ist, bevorzugt Violursäure, 1-Alkylviolursäure, 1,3 Dialkylviolursäure oder ein Ester, Ether, Salz oder Hydrat von Violursäure, 1-Alkylviolursäure, 1,3 Dialkylviolursäure ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil Fasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturfasern und Synthesefasern umfasst, und mit mindestens einem Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Küpenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen gefärbt ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil aus Cellulosefasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen Cellulosefasern und synthetischen Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Synthesefasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterfasern, Polyamidfasern, Polyether- und Polyesterurethanfasern, Polyacrylnitrilfasern und Celluloseacetatfasern besteht.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil mit Indigo, indigoiden Farbstoffen oder Schwefelschwarz oder mit Kombinationen dieser Farbstoffe gefärbt ist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der in dem gefärbten Textil vorliegende Farbstoff

- (a) einen erwünschten oder
- (b) unerwünschten Farbeindruck

beim Betrachter hervorruft.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Schritt (A) verwendete Zusammensetzung keine Peroxidase enthält.

15. Textil, das durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 erhältlich ist.

#### Geänderte Patentansprüche gemäß Regel 137(2) EPÜ.

1. Verfahren zum Aufhellen eines gefärbten Textils durch eine zumindest partielle Zerstörung eines Farbstoffs, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die Schritte (A) und (B) in dieser Reihenfolge umfasst und

Schritt (A) ein Inkontaktbringen des gefärbten Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxocarbonsäure oder ein Salz davon umfasst und

Schritt (B) ein Inkontaktbringen des aus Schritt (A) erhaltenen Textils mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator und eine Wasserstoffperoxidquelle umfasst;

wobei der Mediator ein 5-(Hydroxyimino)barbitursäurederivat wie etwa Violursäure, 1-Alkylviolursäure, 1,3 Dialkylviolursäure oder ein Ester, Ether, Salz oder Hydrat von Violursäure, 1-Alkylviolursäure, 1,3 Dialkylviolursäure ist;

wobei das Textil aus Cellulosefasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus natürlichen Cellulosefasern und synthetischen Cellulosefasern oder aus Cellulosefasern in Mischung mit Synthefasern ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterfasern, Polyamidfasern, Polyether- und Polyesterurethanfasern, Polyacrylnitrilfasern und Celluloseacetatfasern besteht, und mit mindestens einem Farbstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Küpenfarbstoffen, Direktfarbstoffen, Reaktivfarbstoffen und Schwefelfarbstoffen gefärbt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxocarbonsäure aus

(a) aliphatischen Peroxocarbonsäuren und

(b) aromatischen Peroxocarbonsäuren ausgewählt ist,

wobei die aliphatische Peroxocarbonsäure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peroxoameisensäure, Peroxoessigsäure und Peroxopropionsäure, und

wobei die aromatische Peroxocarbonsäure vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Peroxobenzoessäure und Monoperoxophthalsäure;

wobei die Peroxocarboncarbonylsäure besonders bevorzugt Peroxoessigsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) die Peroxocarbonsäure

(a) als solche oder in Form eines Salzes daraus eingesetzt wird oder

(b) in situ durch die Kombination einer geeigneten, aktiven Carboxylverbindung, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Acetylcaprolactam, N, N, N', N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,2,3-Propantrioltriacetat, mit Wasserstoffperoxid oder einer Wasserstoffperoxidquelle erzeugt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) die Peroxocarbonsäure in situ durch die Kombination der aktiven Carboxylverbindung mit Wasserstoffperoxid oder einer Wasserstoffperoxidquelle erzeugt wird und die Wasserstoffperoxidquelle ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Percarbonaten, Perboraten und Carbamidperoxid.

5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxocarbonsäure in situ durch Kombination

von 1,2,3-Propantrioltriacetat und Wasserstoffperoxid erzeugt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) das gefärbte Textil mit einer Zusammensetzung umfassend Peroxycarbonsäure oder ein Salz davon und Wasser in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 11, weiter bevorzugt von 6 bis 10, noch weiter bevorzugt von 7 bis 9,5 und besonders bevorzugt von 7,5 bis 9,0 aufweist.

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (B) das Textil mit einer Zusammensetzung umfassend eine Peroxidase, einen Mediator, eine Wasserstoffperoxidquelle und Wasser in Kontakt gebracht wird, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,0, weiter bevorzugt 3,0 bis 7,0, noch weiter bevorzugt 3,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt 3,5 bis 5,5 aufweist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt (A) das Textil mit der verwendeten Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, indem

- (i) die Zusammensetzung auf das Textil gesprüht wird,
- (ii) die Zusammensetzung in einem Behandlungsraum, enthaltend das Textil, vernebelt wird,
- (iii) das Textil in die Zusammensetzung eingetaucht wird,
- (iv) die Zusammensetzung auf das Textil aufgestrichen wird, oder
- (v) eine Kombination von zwei oder mehr der Verfahren (i)-(iv) angewendet wird;

und/oder

in Schritt (B) das Textil mit der verwendeten Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird, indem

- (i) die Zusammensetzung auf das Textil gesprüht wird,
- (ii) die Zusammensetzung in einem Behandlungsraum, enthaltend das Textil, vernebelt wird,
- (iii) das Textil in die Zusammensetzung eingetaucht wird,
- (iv) die Zusammensetzung auf das Textil aufgestrichen wird, oder
- (v) eine Kombination von zwei oder mehr der Verfahren (i)-(iv) angewendet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Peroxidase eine Peroxidase der Enzymklasse EC 1.11.1.7 ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Textil mit Indigo, indigoiden Farbstoffen oder Schwefelschwarz oder mit Kombinationen dieser Farbstoffe gefärbt ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der in dem gefärbten Textil vorliegende Farbstoff einen erwünschten Farbeindruck beim Betrachter hervorruft.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Schritt (A) verwendete Zusammensetzung keine Peroxidase enthält.

13. Textil, das durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 erhältlich ist.



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 21 16 0298

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 91/05839 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]; PROCTER & GAMBLE [US]) 2. Mai 1991 (1991-05-02)	1-14	INV. D06L4/10 D06L4/40 D06L4/70 D06P5/02 D06M16/00
Y	* Seite 10, Zeile 20 - Seite 11, Zeile 18; Beispiel 8 *	1-14	
X,D	WO 96/12846 A1 (NOVO NORDISK AS [DK]; PEDERSEN ANDERS HJELHOLT [DK] ET AL.) 2. Mai 1996 (1996-05-02)	15	
Y	* Seite 4, Zeilen 26-32 * * Ansprüche 4-7 *	1-14	
X,D	WO 2013/040991 A1 (NOVOZYME AS [DK]; ZHOU YUCHENG [CN] ET AL.) 28. März 2013 (2013-03-28)	1-15	
Y	* Seite 7, Zeilen 28-36 * * Seite 13, Zeilen 29-32 * * Seite 16, Zeilen 29-35 * * Seite 19, Zeilen 3-9 * * Ansprüche 1,4,9 *	1-14	
Y	WO 92/13987 A1 (FMC CORP [US]) 20. August 1992 (1992-08-20) * Ansprüche 1-5 *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	WO 2014/124927 A2 (NOVOZYME AS [DK]) 21. August 2014 (2014-08-21) * Seite 51, Zeile 13- - Seite 52, Zeile 23 *	4,5	D06L D06P D06M
Y	WO 97/43388 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]; ASANO KAORI [JP]; SCHEIBEL JEFFREY JOHN) 20. November 1997 (1997-11-20) * Seite 28, Zeile 30 - Seite 29, Zeile 2 * * Beispiele V,XI *	4,5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. August 2021	Prüfer Barathe, Rainier
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)



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 21 16 0298

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	WO 2012/125685 A1 (DANISCO US INC [US]; KUNNURE VIJAY GANAPATRAO [US]) 20. September 2012 (2012-09-20) * Absätze [0017] - [0028], [0083], [0097] *	1	
A	DE 10 2004 019138 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 10. November 2005 (2005-11-10) * Absatz [0066] *	4,5	
A	CN 102 965 904 A (FU SHUZHEN) 13. März 2013 (2013-03-13) * Zusammenfassung; Beispiele 1-3 *	1,15	
A	WO 2004/065683 A1 (CHT R BEITLICH GMBH [DE]; BACHUS HERBERT [DE] ET AL.) 5. August 2004 (2004-08-05) * Beispiel 1 *	1	
A	SHU ZHENG YU ET AL: "Decolorization of Remazol Brilliant Blue R using a novel acyltransferase-ISCO (in situ chemical oxidation) coupled system", BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 115, 24. August 2016 (2016-08-24), Seiten 56-63, XP029755913, ISSN: 1369-703X, DOI: 10.1016/J.BEJ.2016.08.008 * Abbildung 1; Tabelle 2 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>Den Haag</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>31. August 2021</b>	Prüfer <b>Barathe, Rainier</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
EP 21 16 0298

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	KIRO MOJSOV: "Bioscouring and bleaching process of cotton fabrics - an opportunity of saving water and energy", THE JOURNAL OF THE TEXTILE INSTITUTE, TAYLOR & FRANCIS, GB, Bd. 107, Nr. 7, 1. Januar 2016 (2016-01-01), Seiten 905-911, XP001596777, ISSN: 0040-5000, DOI: 10.1080/00405000.2015.1070603 [gefunden am 2015-07-27] * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 31. August 2021	Prüfer Barathe, Rainier
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/02 (P04C03)

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

EP 21 16 0298

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.

31-08-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9105839 A1	02-05-1991	AR 247767 A1	31-03-1995
		AT 87029 T	15-04-1993
		AT 108484 T	15-07-1994
		AU 646645 B2	03-03-1994
		AU 6515790 A	16-05-1991
		BR 9007739 A	11-08-1992
		CA 2067748 A1	14-04-1991
		CN 1051600 A	22-05-1991
		DE 69001131 T2	19-08-1993
		DE 69010691 T2	16-03-1995
		DK 0495836 T3	07-06-1993
		DK 0497794 T3	07-11-1994
		EP 0495836 A1	29-07-1992
		EP 0497794 A1	12-08-1992
		ES 2040131 T3	01-10-1993
		ES 2057593 T3	16-10-1994
		FI 921315 A	26-03-1992
		FI 921606 A	10-04-1992
		GR 3035118 T3	30-03-2001
		IE 903669 A1	22-04-1992
		JP 2801398 B2	21-09-1998
		JP H05500899 A	25-02-1993
		JP H05503542 A	10-06-1993
		KR 920703800 A	18-12-1992
		MA 21974 A1	01-07-1991
		MX 172807 B	13-01-1994
		PE 14291 A1	27-04-1991
		PT 95553 A	14-08-1991
		TR 26687 A	15-05-1995
		WO 9105839 A1	02-05-1991
		WO 9105858 A1	02-05-1991
WO 9612846 A1	02-05-1996	AT 214750 T	15-04-2002
		AU 3650295 A	15-05-1996
		BR 9509394 A	30-09-1997
		CN 1161723 A	08-10-1997
		DE 69525959 T2	07-11-2002
		EP 0787230 A1	06-08-1997
		ES 2173971 T3	01-11-2002
		JP 3679123 B2	03-08-2005
		JP H10507495 A	21-07-1998
		MA 23699 A1	01-07-1996
		PL 320062 A1	01-09-1997
		PT 787230 E	30-09-2002
		TR 199501302 A2	21-06-1996
		US 5851233 A	22-12-1998

EPO FORM P0461

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

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

EP 21 16 0298

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.

31-08-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
			WO 9612846 A1	02-05-1996
	WO 2013040991 A1	28-03-2013	BR 112014006807 A2	04-04-2017
15			EP 2748372 A1	02-07-2014
			MX 363042 B	06-03-2019
			TR 201909896 T4	22-07-2019
			US 2014310887 A1	23-10-2014
			WO 2013040991 A1	28-03-2013
20	WO 9213987 A1	20-08-1992	AU 1254492 A	07-09-1992
			JP H0753948 B2	07-06-1995
			JP H05509138 A	16-12-1993
			KR 970000814 B1	20-01-1997
			TW 213963 B	01-10-1993
25			US 5205835 A	27-04-1993
			WO 9213987 A1	20-08-1992
	WO 2014124927 A2	21-08-2014	CN 105073971 A	18-11-2015
			EP 2956535 A2	23-12-2015
30			JP 2016516452 A	09-06-2016
			US 2015376554 A1	31-12-2015
			WO 2014124927 A2	21-08-2014
	WO 9743388 A2	20-11-1997	AR 007169 A1	13-10-1999
35			AR 014606 A1	28-03-2001
			BR 9709321 A	10-08-1999
			BR 9709587 A	25-04-2000
			BR 9710444 A	17-08-1999
			BR 9710445 A	17-08-1999
			BR 9710667 A	17-08-1999
			BR 9710675 A	17-08-1999
40			BR 9710676 A	17-08-1999
			BR 9710678 A	17-08-1999
			CA 2254818 A1	27-11-1997
			CA 2254820 A1	27-11-1997
			CA 2254947 A1	27-11-1997
			CA 2254948 A1	27-11-1997
45			CA 2254961 A1	27-11-1997
			CA 2255003 A1	27-11-1997
			CA 2255005 A1	20-11-1997
			CA 2255006 A1	20-11-1997
			CN 1225673 A	11-08-1999
50			CN 1225675 A	11-08-1999
			CN 1225677 A	11-08-1999
			CN 1225678 A	11-08-1999
			CN 1230213 A	29-09-1999

EPO FORM P0461

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

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

EP 21 16 0298

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.

31-08-2021

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15			CN 1232489 A	20-10-1999
			EP 0906392 A2	07-04-1999
			EP 0906403 A1	07-04-1999
			EP 0906405 A1	07-04-1999
			EP 0907705 A1	14-04-1999
			EP 0912669 A2	06-05-1999
			EP 0912686 A2	06-05-1999
			EP 0918833 A1	02-06-1999
20			JP H11510554 A	14-09-1999
			JP H11511794 A	12-10-1999
			JP H11511795 A	12-10-1999
			JP H11511796 A	12-10-1999
			JP H11511797 A	12-10-1999
			JP H11511799 A	12-10-1999
			JP H11512782 A	02-11-1999
25			JP 2000504061 A	04-04-2000
			WO 9743388 A2	20-11-1997
			WO 9743394 A2	20-11-1997
			WO 9744418 A1	27-11-1997
			WO 9744419 A2	27-11-1997
30			WO 9744425 A2	27-11-1997
			WO 9744431 A1	27-11-1997
			WO 9744432 A1	27-11-1997
			WO 9744433 A1	27-11-1997
			ZA 974226 B	28-12-1998
35	WO 2012125685 A1	20-09-2012	AR 085810 A1	30-10-2013
			CN 103476985 A	25-12-2013
			EP 2686477 A1	22-01-2014
			US 2014007356 A1	09-01-2014
			WO 2012125685 A1	20-09-2012
40	DE 102004019138 A1	10-11-2005	KEINE	
	CN 102965904 A	13-03-2013	KEINE	
45	WO 2004065683 A1	05-08-2004	AT 461314 T	15-04-2010
			AU 2003299317 A1	13-08-2004
			DE 10301535 A1	29-07-2004
			EP 1583861 A1	12-10-2005
			WO 2004065683 A1	05-08-2004
50				

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**

- EP 0654557 A1 [0009]
- EP 0554648 A1 [0009]
- WO 9525195 A1 [0009]
- WO 9520643 A1 [0009]
- WO 9213987 A1 [0010]
- WO 2015162042 A1 [0011]
- EP 3143193 A0 [0011]
- US 5851233 A [0012]
- WO 9612846 A1 [0012] [0016] [0018]
- WO 9412620 A1 [0016]
- WO 9610079 A1 [0016]
- WO 2013040991 A1 [0016] [0037]