(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. März 2018 (15.03.2018)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/046419 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/37 (2006.01) *D06M 15/267* (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01) *D06M 15/356* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/072048

(22) Internationales Anmeldedatum:
04. September 2017 (04.09.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 217 291.3
12. September 2016 (12.09.2016) DE

(71) Anmelder: **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **SCHULZ, Alexander**; Binterimstr. 12, 40223 Düsseldorf (DE). **JANSSEN, Frank**; Grünebergstraße 19, 51103 Köln (DE). **WILLEMSEN, Yvonne**; Hauptstr. 18 a, 41352 Korschenbroich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

WO 2018/046419 A1

(54) Title: ACCELERATION OF THE DRYING OF LAUNDRY

(54) Bezeichnung: BESCHLEUNIGUNG DER WÄSCHETROCKNUNG

(57) Abstract: The aim of the invention is to reduce the drying time of laundered and optionally spin-dried textiles. This aim is essentially achieved by the use of copolymers in washing processes that use an aqueous bath, the copolymer being contained in said aqueous bath. The copolymer can be obtained from at least one cationic ethylenically unsaturated monomer and at least one non-ionic ethylenically unsaturated monomer.

(57) Zusammenfassung: Die Trockenzeit gewaschener und gegebenenfalls geschleuderter Textilien sollte verkürzt werden, Dies gelang im Wesentlichen durch die Verwendung von Copolymeren, die aus mindestens einem kationischen ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens einem nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich sind, in Waschverfahren unter Einsatz einer wässrigen Flotte, wobei das Copolymer in der wässrigen Flotte enthalten ist.

Beschleunigung der Wäschetrocknung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Polymeren zur Verkürzung der Trockenzeit gewaschener Textilien.

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

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

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

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

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Copolymeren, die aus mindestens einem kationischen ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens einem nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich sind, in insbesondere maschinellen Waschverfahren unter Einsatz einer wässrigen insbesondere waschmittelhaltigen Flotte zur Verkürzung der Trockenzeit gewaschener und danach gegebenenfalls geschleuderter Textilien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verkürzung der Trockenzeit insbesondere maschinell gewaschener Textilien, umfassend das Waschen verschmutzter Textilien in einer wässrigen Waschflotte, die Waschmittel enthält, ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser und/oder einer wässrigen Nachbehandlungsflotte, die Wäschenachbehandlungsmittel enthält, zur Entfernung der waschmittelhaltigen Flotte vom Textil, wobei ein Copolymer, das aus mindestens einem kationischen ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens einem nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich ist, Bestandteil der Waschflotte und/oder der Nachbehandlungsflotte ist, Schleudern der Wäsche sowie deren anschließendes Trocknen.

Besonders effektvoll werden die oben genannten Copolymere in maschinellen Verfahren und/oder in der Waschflotte eingesetzt; der durch diese Copolymere bewirkte Effekt ist größer, wenn die Textilien nach dem In-Kontakt-Bringen mit dem Copolymer geschleudert werden. In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird daher das oben genannte Copolymer in einer wässrigen waschmittelhaltigen Waschflotte eingesetzt; dabei kann auf den Zusatz von derartigem Copolymer in der Nachbehandlungsflotte verzichtet werden, insbesondere wenn kein Nachbehandlungsmittel wie beispielsweise ein Weichspüler eingesetzt wird.

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

Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymere sind auf einfachem Wege durch radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomere herstellbar, die als Block-, Propf- oder statistische Copolymerisation geführt werden kann; bevorzugt sind Copolymere, die durch statistische Copolymerisation erhältlich sind. Sie weisen außer aus den beiden genannten Monomertypen stammenden Einheiten keine anderen Einheiten auf, wobei herstellungsbedingt an den Polymerenden aus dem Radikalstarter stammende Einheiten anwesend sein können.

Im erfindungswesentlichen Copolymer liegen die kationischen Monomere und nichtionischen Monomere vorzugsweise in Molverhältnissen im Bereich von 80:1 bis 1:80, insbesondere von 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt von 50:50 vor. Der copolymere Wirkstoff weist vorzugsweise ein mittleres Molekulargewicht (hier und im Folgenden bei mittleren Molekulargewichtsangaben: Zahlenmittel) im Bereich von $1 * 10^4$ g/mol bis $1 * 10^9$ g/mol, insbesondere von $1 * 10^5$ g/mol bis $1 * 10^7$ g/mol auf.

Die zur Herstellung des erfindungswesentlichen Copolymers eingesetzten Monomere können ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigt sein.

Die nichtionischen Monomere werden vorzugsweise ausgewählt aus den Acrylsäure- und Methacrylsäure-Estern und -Amiden und Mischungen aus mindestens zweien solcher Monomere. Beispiele dafür sind Methylacrylat, Methylmethyacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propyl- und iso-Propylacrylat und -methacrylat, Methyl- und Ethyl-Oligooxyethylyacrylate und -methacrylate, in denen der Oligomerisierungsgrad der Oxyethylgruppen 1 bis 5 beträgt, Acrylamid, Methacrylamid, N-Monoalkylacrylamide und -methacrylamide wie N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, N-Hydroxypropylacrylamid, N-Hydroxypropylmethacrylamid und Dialkylacrylamide und -methacrylamide wie N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamid, und deren Mischungen.

Die kationischen Monomere werden vorzugsweise ausgewählt aus solchen, die mindestens eine Acryl-, Vinyl-, Allyl- und/oder Maleyl-Gruppe und mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe tragen, und Mischungen aus mindestens zweien solcher Monomere. Beispiele dafür sind Trimethylammoniumethylacrylat, Trimethylammoniumethylmethacrylat, Trimethylammoniumpropylacrylat, Trimethylammoniumpropylmethacrylat, Trimethylammoniumethylacrylamid, Trimethylammoniumethylmethacrylamid Trimethylammoniumpropylacrylamid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamid, die mit üblichen Gegenanionen wie beispielsweise Chlorid vorliegen, Dimethyldiallylammoniumchlorid, und deren Mischungen.

Besonders bevorzugt sind Copolymere aus Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid. Derartige Copolymere sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Noverite® 302 und Noverite® 304 im Handel erhältlich.

Durch den Einsatz der Erfindung erreicht man eine reduzierte Restfeuchte der Wäsche nach dem Waschvorgang, insbesondere nach einem an das Waschen anschließenden Schleudervorgang, und damit eine insgesamt schnellere Trocknung der Wäsche. Bei Verwendung eines Wäschetrockners mit Detektion der Restfeuchte der Wäsche ergibt sich ein geringerer Energieverbrauch

durch die reduzierte Feuchte der in den Wäschetrockner eingebrachten Wäsche. Der Einsatz der Erfindung hat somit finanzielle wie auch zeitliche Vorteile.

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

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

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung setzt man das erfindungswesentliche Copolymer als Bestandteil eines Waschmittels, das 2 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% des Copolymers enthält, oder als Bestandteil eines Wäschenachbehandlungsmittels, das 3 Gew.-% bis 100 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 85 Gew.-% des Copolymers enthält, ein. Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel, wozu auch Wäschepflegemittel gehören, welche den erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten oder mit diesen zusammen verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind fest oder vorzugsweise flüssig und können beispielsweise auch als Einzeldosis (zum Beispiel verpackt in Beutel aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material) vorliegen. Beispiele für konkrete Mittel, in denen die erfindungswesentlichen Copolymere eingesetzt werden können, sind Flüssigwaschmittel und Weichspüler.

Wasch-, Wäschenachbehandlungs- oder Wäschepflegemittel können übliche sonstige Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Copolymer wechselwirken

Ein Waschmittel enthält vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- oder Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Zu den besonders bevorzugt einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören die oben erwähnten sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, so genannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α-Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren. Zu den einsetzbaren Aniontensiden sind auch die Salze von Sulfobernsteinsäureestern zu rechnen, die auch als Alkylsulfosuccinate oder Dialkylsulfosuccinate bezeichnet werden, und die Monoester oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_8- bis C_{18}-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen ethoxylierten Fettalkoholrest, der für sich betrachtet ein nichtionisches Tenside darstellt. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingeengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Als weiteres synthetisches Aniontensid kommt Alkylbenzolsulfonat in Frage.

Eine weitere Ausführungsform der Mittel umfasst die Anwesenheit von nichtionischem Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere -ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs-und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

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

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

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

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

Die Mittel können gewünschtenfalls Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%, enthalten. Die in Betracht kommenden Bleichmittel sind vorzugsweise die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Percarbonsäuren, beispielsweise Dodecandipersäure oder Phthaloylaminoperoxicapronsäure, Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Copolymer enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere 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 und/oder 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 derar-

tige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

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

Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 g/mol und 200000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise 50000 g/mol bis 120000 g/mol, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 g/mol bis 100000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 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 Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer oder dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, und Maleinsäure und/oder Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat zu Maleinsäure und/oder Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer oder dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die

in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure und/oder Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 g/mol und 200000 g/mol, vorzugsweise zwischen 2000 g/mol und 50000 g/mol und insbesondere zwischen 3000 g/mol und 10000 g/mol auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

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

Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute oder Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na_2O:SiO_2 von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Sol-

che mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ 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 ($Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$) 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 in den hierin beschriebenen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Waschmitteln eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

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

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

tel, Phobier- und Imprägniermittel, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachende Komponenten sowie UV-Absorber.

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

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

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, Borsäure, Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, Borsäureester, Boronsäurederivate, Calciumsalze, beispielsweise Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische,

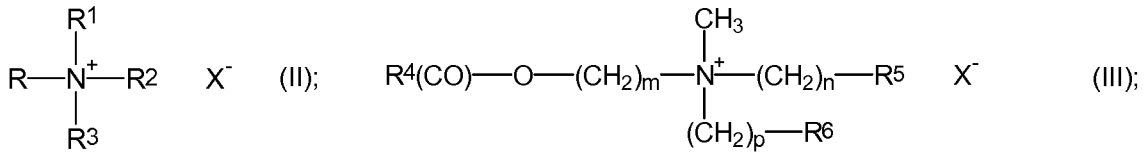
die darüber hinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden.

Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol 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 oder das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 g/mol bis 100000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 50000 g/mol. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise 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 g/mol bis 6000 g/mol. Gewünschtenfalls können die Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrunde liegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, 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 Polyethylenoxidterephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 g/mol bis 5000 g/mol aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit einem erfindungswesentlichen Wirkstoff verwendet. Die schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff „wasserlöslich“ eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

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

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



wobei in (II) R und R^1 für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen gesättigten C_1-C_4 Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R^3 entweder gleich R, R^1 oder R^2 ist oder für einen aromatischen Rest steht. X^- steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (II) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

Verbindungen der Formel (III) sind sogenannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus und sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Hierbei steht R^4 für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen; R^5 steht für H, OH oder $O(CO)R^7$, R^6 steht unabhängig von R^5 für H, OH oder $O(CO)R^8$, wobei R^7 und R^8 unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X^- kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die für R^5 die Gruppe $O(CO)R^7$ und für R^4 und R^7 Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R^6 zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat.

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

Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten können die Mittel Perlglanzmittel enthalten. Perlglanzmittel verleihen den Textilien einen zusätzlichen Glanz und werden daher vorzugsweise in Feinwaschmitteln eingesetzt. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester; Fettsäurealkanolamide; Partialglyceride; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen; Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Koh-

lenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäuren und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

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

Weiterhin können die Mittel zusätzlich Geruchsabsorber und/oder Farbübertragungsinhibitoren enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% Farbübertragungsinhibitor, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist. Brauchbar sind sowohl beispielsweise Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinyloxazolidone, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenotiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall bevorzugt, wobei auch zusätzlich noch oben genannte polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 bis 60 000, insbesondere im Bereich von 25 000 bis 50 000 auf. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 bis 50 000, insbesondere 10 000 bis 20 000 bevorzugt.

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

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

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

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

Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind. Be-

kannteste 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.

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

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 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 $gmol^{-1}$, vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 $gmol^{-1}$, besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 $gmol^{-1}$ und insbesondere von 13.000 bis 70.000 $gmol^{-1}$ liegt. Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplaste in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts, vorliegt.

Beispiele

Textilproben aus Baumwolle (Equest Jersey, türkis, 20 cm x 20 cm) wurden für 30 min bei 30°C mit einer wässrigen Waschflotte, enthaltend 4,11 g/l eines von erfindungswesentlichem Copolymer freien Waschmittels V1, oder enthaltend die gleiche Menge des gleichen Waschmittels und (0,25 g/l oder 2,5 g/l, jeweils bezogen auf Aktivstoffgehalt) Noverite® 302 oder Noverite® 304 gewaschen, anschließend 4 mal jeweils 30 Sekunden lang mit Wasser gespült, in einer Schleuder (Innendurchmesser 24 cm) bei 1400 Upm 1 Minute oder 10 Minuten lang geschleudert und in einem Umlufttrockenschrank bei 100°C bis zur Gewichtskonstanz (in der Regel für etwa eine Stunde) getrocknet. Das Gewicht der Textilproben wurde vor dem Waschvorgang, nach dem Schleudern und nach dem Trocknen bestimmt. Die Differenz zwischen den Textilgewichten nach dem Schleudern und nach dem Trocknen entspricht dem Gewicht der Wassermenge, die nach dem Schleudern noch an dem Textil anhaftete. Um das Ergebnis nicht durch den Gewichtsverlust durch zum Beispiel Abrieb beim Waschen zu verfälschen, wurde das Gewicht des trockenen Textils nach dem Waschvorgang, nicht das Textilgewicht vor dem Waschvorgang, zur Berechnung der vor dem Trocknen noch anhaftenden Restfeuchte benutzt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Unterschiede zwischen der Restfeuchte des in Gegenwart des Paraffins behandelten Textils und der Restfeuchte des nur mit dem Waschmittel behandelten Textils als Mittelwerte von Dreifachbestimmungen angegeben.

Tabelle 1: Restfeuchteunterschiede [Gew.-%]

Flottenzusammensetzung	Schleuderdauer	Unterschied
V1 + 0,25 g /l Noverite® 302	1 Minute	-1,64
V1 + 0,25 g /l Noverite® 304	1 Minute	-1,46
V1 + 2,5 g /l Noverite® 302	1 Minute	-1,61
V1 + 0,25 g /l Noverite® 302	10 Minuten	-2,23
V1 + 0,25 g /l Noverite® 304	10 Minuten	-2,21
V1 + 2,5 g /l Noverite® 304	10 Minuten	-1,15

Man erkennt, dass der Einsatz von erfindungswesentlichem Copolymer im Hauptwaschgang zu geringeren Feuchtigkeitsgehalten gewaschener und geschleuderter Wäsche führt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymeren, die aus mindestens einem kationischen ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens einem nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich sind, in insbesondere maschinellen Waschverfahren unter Einsatz einer wässrigen waschmittelhaltigen Flotte zur Verkürzung der Trockenzeit gewaschener und insbesondere danach geschleuderter Textilien.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Copolymer im Hauptwaschgang des maschinellen Waschverfahrens als Bestandteil der wässrigen waschmittelhaltigen Flotte einsetzt.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Copolymer als Bestandteil eines Waschmittels, das 2 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% des Copolymers enthält, einsetzt.

4. Verfahren zur Verkürzung der Trockenzeit insbesondere maschinell gewaschener Textilien, umfassend das Waschen verschmutzter Textilien in einer wässrigen Waschflotte, die Waschmittel enthält, ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser und/oder einer wässrigen Nachbehandlungsflotte, die Wäschenachbehandlungsmittel enthält, zur Entfernung der waschmittelhaltigen Flotte vom Textil, wobei ein Copolymer, das aus mindestens einem kationischen ethylenisch ungesättigten Monomer und mindestens einem nichtionischen ethylenisch ungesättigten Monomer erhältlich ist, Bestandteil der Waschflotte und/oder der Nachbehandlungsflotte ist, gegebenenfalls Schleudern der Wäsche sowie deren anschließendes Trocknen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtschleuderzeit bei Einwirkung einer Zentrifugalkraft im Bereich von 4 kN/kg·m bis 6 kN/kg·m 1 Minute bis 20 Minuten, insbesondere 8 Minuten bis 12 Minuten beträgt.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Copolymers in der wässrigen Flotte 0,1 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,25 g/l bis 2,5 g/l beträgt.

7. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Textil während des Waschgangs über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 180 Minuten, insbesondere 20 Minuten bis 90 Minuten, und/oder während des Nach-

spülgangs über einen Zeitraum von 1 Minute bis 30 Minuten, insbesondere 5 Minuten bis 20 Minuten mit der copolymerhaltigen Flotte in Kontakt bleibt.

8. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Copolymer die kationischen Monomere und nichtionischen Monomere in Molverhältnissen im Bereich von 80:1 bis 1:80, insbesondere von 10:1 bis 1:10 und besonders bevorzugt von 50:50 vorliegen, und/oder dass das Copolymere ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von $1 * 10^4$ g/mol bis $1 * 10^9$ g/mol, insbesondere von $1 * 10^5$ g/mol bis $1 * 10^7$ g/mol aufweist.

9. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Copolymer die nichtionischen Monomere aus den Acrylsäure- und Methacrylsäure-Estern und -Amiden und Mischungen aus mindestens zweien solcher Monomere, insbesondere aus Methylacrylat, Methylmethyacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethyacrylat, n-Propyl- und iso-Propylacrylat und -methacrylat, Methyl- und Ethyl-Oligooxyethylyacrylate und -methacrylate, in denen der Oligomerisierungsgrad der Oxyethylgruppen 1 bis 5 beträgt, Acrylamid, Methacrylamid, N-Monoalkylacrylamide und -methacrylamide wie N-Methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Hydroxyethylacrylamid, N-Hydroxyethylmethacrylamid, N-Hydroxypropylacrylamid, N-Hydroxypropylmethacrylamid und Dialkylacrylamide und -methacrylamide wie N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, N,N-Diethylacrylamid, N,N-Diethylmethacrylamid, und deren Mischungen, ausgewählt werden.

10. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Copolymer die kationischen Monomere aus solchen, die mindestens eine Acryl-, Vinyl-, Allyl- und/oder Maleyl-Gruppe und mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe tragen, und Mischungen aus mindestens zweien solcher Monomere, insbesondere aus Trimethylammoniumethylacrylat, Trimethylammoniumethylmethacrylat, Trimethylammoniumpropylacrylat, Trimethylammoniumpropylmethacrylat, Trimethylammoniumethylacrylamid, Trimethylammoniumethylmethacrylamid Trimethylammoniumpropylacrylamid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamid, die mit üblichen Gegenanionen wie beispielsweise Chlorid vorliegen, Dimethyldiallylammoniumchlorid, und deren Mischungen, ausgewählt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/072048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/37 C11D11/00 D06M15/267 D06M15/356
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/033508 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; NAVARRO JUAN ANTONIO LEON [MX]; PESCADOR JO) 7 March 2013 (2013-03-07) cited in the application paragraph [0013] - paragraph [0017]; claims	1-10
A	US 2003/062507 A1 (RADOMYSELSKI ANNA VADIMOVNA [US] ET AL) 3 April 2003 (2003-04-03) paragraphs [0001] - [0006]; claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 November 2017	01/12/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, Albert

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/072048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013033508 A1	07-03-2013	AU 2012301742 A1	06-03-2014
		BR 112014004547 A2	04-04-2017
		CA 2847381 A1	07-03-2013
		CN 103764811 A	30-04-2014
		EP 2751247 A1	09-07-2014
		RU 2014112351 A	10-10-2015
		SG 2014012017 A	27-06-2014
		US 2014201930 A1	24-07-2014
		WO 2013032479 A1	07-03-2013
		WO 2013033508 A1	07-03-2013
US 2003062507 A1	03-04-2003	AT 363526 T	15-06-2007
		CA 2455911 A1	27-03-2003
		DE 60220420 T2	07-02-2008
		EP 1425375 A1	09-06-2004
		JP 4152883 B2	17-09-2008
		JP 2005503495 A	03-02-2005
		US 2003062507 A1	03-04-2003
		WO 03025108 A1	27-03-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/072048

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C11D3/37 C11D11/00 D06M15/267 D06M15/356
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D D06M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/033508 A1 (COLGATE PALMOLIVE CO [US]; NAVARRO JUAN ANTONIO LEON [MX]; PESCADOR JO) 7. März 2013 (2013-03-07) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0013] - Absatz [0017]; Ansprüche -----	1-10
A	US 2003/062507 A1 (RADOMYSELSKI ANNA VADIMOVNA [US] ET AL) 3. April 2003 (2003-04-03) Absätze [0001] - [0006]; Ansprüche -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. November 2017	01/12/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, Albert

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/072048

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013033508 A1	07-03-2013	AU 2012301742 A1	06-03-2014
		BR 112014004547 A2	04-04-2017
		CA 2847381 A1	07-03-2013
		CN 103764811 A	30-04-2014
		EP 2751247 A1	09-07-2014
		RU 2014112351 A	10-10-2015
		SG 2014012017 A	27-06-2014
		US 2014201930 A1	24-07-2014
		WO 2013032479 A1	07-03-2013
		WO 2013033508 A1	07-03-2013
US 2003062507 A1	03-04-2003	AT 363526 T	15-06-2007
		CA 2455911 A1	27-03-2003
		DE 60220420 T2	07-02-2008
		EP 1425375 A1	09-06-2004
		JP 4152883 B2	17-09-2008
		JP 2005503495 A	03-02-2005
		US 2003062507 A1	03-04-2003
		WO 03025108 A1	27-03-2003