

(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
26. Januar 2012 (26.01.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/010531 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/37 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/062187

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Juli 2011 (18.07.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 038 345.7 23. Juli 2010 (23.07.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SIEBEN, Fabian** [DE/DE]; Gerhart-Hauptmann-Str. 79, 51379 Leverkusen (DE). **SCHYMITZEK, Tatiana** [DE/DE]; Bismarckplatz 17, 47799 Krefeld (DE). **STEHR, Regina** [DE/DE]; Rheinfährstrasse 178 b, 41468 Neuss (DE). **GLÜSEN, Birgit** [DE/DE]; Fraunhoferweg 2a, 40591 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PREVENTION OF DAMAGE TO TEXTILES DURING WASHING

(54) Bezeichnung : VERHINDERUNG VON TEXTILSCHÄDEN BEIM WASCHEN

(57) Abstract: During washing of textiles, the degree of damage to the textiles should be reduced. This has been achieved substantially by the use of an active substance which inhibits colour transfer.

(57) Zusammenfassung: Beim Waschen von Textilien sollte der Grad der Schädigung der Textilien verringert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch die Verwendung eines farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffs.



WO 2012/010531 A1

Verhinderung von Textilschäden beim Waschen

Die vorliegende Erfindung betrifft die Vermeidung der Abnahme der Textilstabilität beim Waschen von Textilien.

Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche verhindern sollen, dass gefärbte textile Flächengebilde nach der Wäsche einen veränderten Farbeindruck hervorrufen. Diese Farbeindrucksveränderung gewaschener, d.h. sauberer, Textilien kann zum einen darauf beruhen, dass Farbstoffanteile durch den Wasch- beziehungsweise Reinigungsprozess vom Textil entfernt werden ("Verblässen"), zum anderen können sich von andersfarbigen Textilien abgelöste Farbstoffe auf dem Textil niederschlagen ("Verfärben"). Der Verfärbungsaspekt kann auch bei ungefärbten Wäschestücken eine Rolle spielen, wenn diese zusammen mit farbigen Wäschestücken gewaschen werden. Um diese unerwünschten Nebeneffekte des Entferns von Schmutz von Textilien durch Behandeln mit üblicherweise tensidhaltigen wäßrigen Systemen zu vermeiden, enthalten Waschmittel, insbesondere wenn sie als sogenannte Color- oder Buntwaschmittel zum Waschen farbiger Textilien vorgesehen sind, Wirkstoffe, die das Ablösen von Farbstoffen vom Textil verhindern oder zumindest das Ablagern von abgelösten, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffen auf Textilien vermeiden sollen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß bei Einsatz von als Farbübertragungsinhibitoren bekannten Wirkstoffen in Waschmitteln nicht nur die bekannte Farbübertragungsinhibierung resultiert, sondern auch eine wesentliche Verringerung des Schädigungspotentials der entsprechenden Waschmittel im Vergleich zu Mitteln, die den Wirkstoff nicht enthalten, auftritt.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffen zur Verringerung der Textilschädigung beim Waschen von Textilien.

Als farbübertragungsinhibierende Wirkstoffe kommen insbesondere Polymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid, Vinylpyridin-N-essigsäure, N-Vinylloxazolidon, N-Vinylcaprolactam oder Copolymere aus diesen in Betracht. Auch farbübertragungsinhibierende

Polyole wie Polyvinylalkohol, Polyamide, Polyesteramide und/oder alkoxylierte Oligo- oder Polyalkylenamine wie insbesondere Polyethylenimine können eingesetzt werden. Der Polymerisationsgrad der Polymere kann innerhalb weiter Grenzen variieren und beispielsweise 10 bis 10000, insbesondere 20 bis 5000 betragen.

Brauchbar sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidone mit mittleren (hier und bei folgenden Angaben zum mittleren Molgewicht: Gewichtsmittel) Molgewichten von 15 000 bis 800 000 oder 40 000 bis 100 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit mittleren Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000.

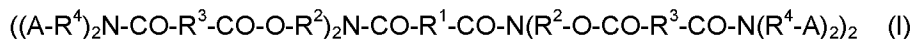
Auch geeignet sind Copolymere des N-Vinylimidazols mit N-Vinyloxazolidon und/oder N-Vinylpyrrolidon. In diesen Copolymeren beträgt der Anteil des N-Vinylimidazols vorzugsweise mindestens 25 Mol-%, insbesondere mindestens 30 Mol-%. Beispiele für besonders geeignete Copolymere sind solche aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon im Molverhältnis 1 : 2 bis 100 : 1, aus N-Vinylimidazol und N-Vinyloxazolidon im Molverhältnis 1 : 1 bis 100 : 1 sowie ternäre Copolymere aus N-Vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon und N-Vinylpyrrolidon im Molverhältnis 1 : 1 : 1 bis 100 : 1 : 1 beziehungsweise 100 : 100 : 1 beziehungsweise 100 : 1 : 100. Derartige Copolymere weisen vorzugsweise mittlere Molgewichte unter 1 000 000, insbesondere im Bereich von 5 000 bis 200 000 und besonders bevorzugt 10 000 bis 50 000 auf.

Außer den polymeren N-Vinylverbindungen kommen lineare und vernetzte Copolymere der N-Vinylverbindungen mit weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren in Frage. Zur Bildung linearer Copolymere geeignete, eine olefinische Doppelbindung aufweisende Verbindungen sind Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Propylen und Styrol, Vinyl- bzw. Allylverbindungen wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Allylmethylether, Allylethylether, Vinylacetat und -propionat (die gegebenenfalls nach der Copolymerisation ganz oder teilweise verseift sein können), Allylacetat, Allylalkohol sowie Derivate der Acryl- beziehungsweise Methacrylsäure, Derivate olefinischer Dicarbonsäuren, wie die Methyl- und Ethylester, Diamide und Nitrile der Maleinsäure und Fumarsäure. Besonders geeignete copolymerisierbare Verbindungen sind Vinylacetat und (Meth) Acrylamid; es können auch mehrere der vorgenannten copolymerisierbaren Verbindungen in einem Copolymer enthalten sein. Schließlich können die Copolymere auch unter Mitverwendung von Verbindungen mit 2 oder mehr copolymerisierbaren Doppelbindungen hergestellt werden. Da solche copolymerisierbaren Verbindungen zu vernetzten Polymeren mit in der Regel hoher Viskosität und abnehmender Wasserlöslichkeit führen, sollte ihr Anteil vorzugsweise weniger als 18 Mol-%, insbesondere weniger als 5 Mol-% bezogen auf insgesamt anwesende polymerisierbare Verbindungen betragen. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Methylen-bis-acrylamid, Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Tetraallyloxyethan.

Geeignet sind auch alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte, Oligo- oder Polyalkylenamine, wie beispielsweise ethoxyliertes Hexamethyldiamin. Die alkoxylierten Oligo- oder Polyalkylenamine können gewünschtenfalls quaternäre Stickstoffatome aufweisen, wobei dies durch entsprechend mehrfache N-Alkoxylierung geschehen kann; möglich ist jedoch auch die Quaternisierung durch Umsetzung des Amins mit üblichen N-alkylierenden Verbindungen wie C₁₋₃-Alkylhalogeniden.

Unter den Polyamiden kommen insbesondere poröse Polyamidpartikel, welche einen zahlenmittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 30 µm, eine spezifische Oberfläche nach BET (gemäß DIN 66131) von 5 m²/g oder mehr, eine Ölabsorptionskapazität (boiled linseed oil) von 160 ml/100 g oder mehr, eine Kristallinität (DSC-Messung) von 40% oder größer, und einen Quotienten von volumenmittlerem Partikeldurchmesser zu zahlenmittlerem Partikeldurchmesser von 1,0 bis 1,5 aufweisen, in Betracht. Die Herstellung poröser Polyamidpartikel ist in der japanischen Offenlegungsschrift 2002-80629 offenbart. Bevorzugt sind aus Polyamid 11 und/oder Polyamid 12, Ethanol, und Glycerin herstellbare Polyamide. Vorzugsweise sind die porösen Polyamidpartikel sphärisch.

Unter den Polyesteramiden sind bevorzugt hyperververzweigte Polyesteramide der allgemeinen Formel I,



in der

R¹ eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylengruppe, R² und R⁴ unabhängig voneinander eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, R³ eine Alkylengruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylengruppe und A einen über ein Stickstoffatom an R⁴ gebundenen Imidazol- oder Triazolrest bedeuten, wobei R¹ vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend eine 1,2-Ethylengruppe, eine 1,2-Phenylengruppe und deren Mischungen, R² vorzugsweise eine 1,2-Propylengruppe und/oder R⁴ vorzugsweise eine 1,2-Propylengruppe ist und/oder R³ vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend eine 1,2-Ethylengruppe, eine 1-Dodeceny-1,2-Ethylengruppe, eine 1,2-Phenylengruppe und deren Mischungen. Polyesteramide der allgemeinen Formel I sind erhältlich aus Dicarbonsäuren HO-CO-R¹-CO-OH (beziehungsweise reaktiveren Derivaten von diesen, beispielsweise Anhydriden oder Säurechloriden), Dialkanolaminen HN(R²-OH)₂, Dicarbonsäuren HO-CO-R³-CO-OH (beziehungsweise deren reaktiveren Derivaten) und Diimidazolylalkyl- beziehungsweise Di-triazolylalkyl-aminen (A-R⁴)₂NH, in denen R¹, R², R³, R⁴ und A die vorstehend genannte Bedeutung haben. Der Einsatz von Mischungen verschiedener Dicarbonsäuren, verschiedener Dialkanolamine und/oder verschiedener Diimidazolylalkyl- beziehungsweise Di-triazolylalkyl-amine ist möglich, so daß in den Verbindungen gemäß Formel (I)

nicht alle Gruppen R^1 identisch sein müssen, nicht alle Gruppen R^2 identisch sein müssen, nicht alle Gruppen R^3 identisch sein müssen, nicht alle Gruppen R^4 identisch sein müssen beziehungsweise nicht alle Endgruppen A identisch sein müssen. Aus der Art der prinzipiellen Herstellbarkeit in mehreren Reaktionsschritten wird deutlich, daß Formel (I) eine idealisierte Fassung der Realität darstellt und daß neben der so wiedergegebenen Verbindung herstellungsbedingt auch Nebenprodukte enthalten sein können, die aus nicht vollständiger Umsetzung der Reaktanden in den einzelnen Reaktionsschritten und deren Weiterreaktion in einem der nächsten Reaktionsschritte resultieren. Zu den bevorzugten Dicarbonsäuren $HO-CO-R^1-CO-OH$ gehören Bernsteinsäure, Dodecenyln-bernsteinsäure und Phthalsäure sowie deren Mischungen. Gleiches gilt für die Dicarbonsäuren $HO-CO-R^3-CO-OH$. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen neben aus Bernsteinsäure stammenden Blöcken ($-CO-R^1-CO-$ und/oder $-CO-R^3-CO-$) zu 5 bis 20, insbesondere etwa 10 Mol% an solchen aus Dodecenyln-bernsteinsäure stammenden Blöcken vorliegen. Bevorzugtes Dialkanolamin $HN(R^2-OH)_2$ ist Diisopropanolamin; ebenso ist R^4 bevorzugt eine Isopropylengruppe. Polyesteramide der allgemeinen Formel I sind kommerziell erhältlich, beispielsweise unter dem Handelsnamen Hybrane® vom Lieferanten DSM Hybrane B.V.

Besonders ausgeprägt ist der textilschonende Effekt, wenn es um das Waschen von Textilien aus Baumwolle geht. Darunter werden Textilien verstanden, die ausschließlich aus Baumwolle bestehen, aber auch solche, die zumindest anteilsweise aus Baumwolle zusammengesetzt sind und daneben anderes Material, beispielsweise Wolle, Seide, Polyester, Polyamid oder Polyacrylnitril, enthalten. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung farbübertragungsinhibierender Wirkstoffe zur Verringerung der Textilschädigung beim Waschen von Textilien aus Baumwolle.

Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, dass man den farbübertragungsinhibierenden Wirkstoff einer waschmittelhaltigen Flotte zusetzt oder vorzugsweise den Wirkstoff als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt.

Waschmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten oder mit diesem zusammen verwendet werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken. Vorzugsweise wird ein farbübertragungsinhibierender Wirkstoff in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet.

Ein im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung bevorzugt zum Einsatz kommendes Waschmittel kann neben dem Wirkstoff übliche weitere Inhaltsstoffe enthalten, zu denen insbesondere Tenside, Buildermaterialien, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, schmutzablösevermögende Polymere, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Amino-

polycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate, zu rechnen sind.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigt-kettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus 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 $(G)_n-OR^{11}$, in der R^{11} 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^{11} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{11} =Dodecyl und R^{11} =Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in Mitteln zur erfindungsgemäßen Verwendung vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, 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, enthalten. Als für den Einsatz in den erfindungsgemäß brauchbaren Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigt-kettigen 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- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 18 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte 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.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe der Mittel 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 C₁₂-C₁₈-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 können jedoch auch höhere Seifenmengen von bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

Ein Mittel zur erfindungsgemäßen Verwendung enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder, wobei

vorzugsweise der gesamte Anteil an wasserlöslichem organischem Builder aus dem erfindungswesentlichen oxidierten Dextrin besteht. Gewünschtenfalls können daneben aber auch polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können, vorhanden sein. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Alle genannten Polycarbonsäuren, auch das oxidierte Dextrinderivat, werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 10 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 Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ 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 Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhältlich. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten

vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in den Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 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 der Mittel eingesetzt. Der Gehalt an Alkalisilikaten der Mittel zur erfindungsgemäßen Verwendung 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. Auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen ist möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphate.

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

Die Mittel können zur Einstellung eines gewünschtenfalls sauren oder schwach alkalischen pH-Werts von insbesondere etwa 8,0 bis 9,5 in 1-gewichtsprozentiger wäßriger Lösung feste anorganische und/oder organische Säuren beziehungsweise saure Salze, beispielsweise Alkalihydrogensulfate, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Glutarsäure sowie deren Gemische, enthalten. Derartige saure Substanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, enthalten.

Die als weitere Bestandteile der Mittel in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Perborat, 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 den Waschmitteln 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, enthalten. Die Anwesenheit von Alkalipercarbonat ist besonders bevorzugt. Als besonderer Vorteil der Erfindung ist zu werten, dass die farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffe auch bei Anwesenheit von Bleichmittel zu einer Verringerung der Textilschädigung beitragen. Das Waschmittel enthält daher in einer bevorzugten Ausführungsform Bleichmittel. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffen zur Verringerung der Textilschädigung beim Waschen von Textilien mit Hilfe eines bleichmittelhaltigen Waschmittels.

Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln zur erfindungsgemäßen Verwendung sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Alternativ oder zusätzlich können die Mittel auch Bleichkatalysatoren in Form von Übergangsmetallkomplexverbindungen enthalten, wobei insbesondere solche der Metalle Fe, Mn, Co, V, Ru, Ti, Mo, W, Cu und/oder Cr in Frage kommen, beispielsweise Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, Mangan-, Eisen-, Cobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, Cobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Amminkomplexe, und Eisen- oder Mangan-Komplexe mit Polyazacycloalkan-Liganden, wie TACN oder Trimethyl-TACN. Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten bleichmittelhaltigen Mittel enthalten vorzugsweise auch Bleichaktivator und/oder Bleichkatalysator.

Als gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Xylanasen, Pektinasen, Cellulasen,

Hemicellulasen und Oxidoreduktasen sowie deren Gemische in Frage. Vorzugsweise werden aus Pilzen oder Bakterienstämmen gewonnene enzymatische Wirkstoffe eingesetzt. Die Enzyme können in bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert, in Hüllsubstanzen eingebettet und/oder mit Hilfe von Trägersubstanzen granuliert worden sein, um sie leichter handhabbar zu machen und gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen, wenn sie in teilchenförmige Waschmittel eingearbeitet werden sollen. Enzyme sind vorzugsweise in Mengen bis zu 2 Gew.-%, insbesondere von 0,01 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

Eine weitere Ausführungsform eines Mittels zur erfindungsgemäßen Verwendung umfasst die Anwesenheit von schmutzablösevermögenden Substanzen auf Basis von Copolyestern aus Dicarbonsäuren und monomeren und/oder oligomeren Glykolen, die insbesondere in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten sein können. Derartige oft als "soil-release"-Wirkstoffe bezeichnete schmutzablösevermögende Substanzen, die wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksam sind, aber auch bei Textilien aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können, sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Derartige schmutzablösevermögende Polyester sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthalten.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche, 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.

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

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

Ferner kann das Mittel zur erfindungsgemäßen Verwendung Vergrauungsinhibitoren enthalten. Diese haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel zur erfindungsgemäßen Verwendung teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 12 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 2,5 Gew.-% bis 20 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 20 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -sulfat, sowie bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 1,2 Gew.-% teilchenförmig konfektioniertes Enzym, insbesondere Protease, Lipase, Amylase, Cellulase und/oder Oxidoreduktase.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Mittel flüssig und enthält 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% wasserunlöslichen anorganischen Builder, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-% bis 12 Gew.-% Seife und bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasser und/oder wassermischbares Lösungsmittel sowie bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Enzymstabilisierungssystem.

Die Herstellung teilchenförmiger Mittel kann in einfacher Weise durch Vermischen der partikulären Inhaltsstoffe in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Es ist bevorzugt, die thermisch belastbaren Komponenten in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung in ein Pulverprodukt zu überführen und dieses mit den thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere Bleichmittel und Enzyme zu rechnen sind, zu vermischen. Auch die Einarbeitung einzelner Bestandteile durch

Zumischen eines diese enthaltenden Granulats beziehungsweise Extrudats ist möglich und insbesondere zur Herstellung von Mitteln mit hohem Schüttgewicht von vorzugsweise 650 g/l bis 900 g/l bevorzugt. Fließfähige beziehungsweise flüssige Mittel können durch einfaches Vermischen der Bestandteile oder deren Vorgemische, die flüssig oder in Wasser beziehungsweise einem vorgesehenen Lösungsmittel gelöst vorliegen können, hergestellt werden.

Beispiele

In einer Waschmaschine vom Typ Miele® W 914 wurden bei 60 °C Kleidungsstücke aus Baumwolle 10 beziehungsweise 20 mal gewaschen (Wasserhärte 16 °d). Dabei kamen pro Waschgang jeweils 135 g eines bleichmittelhaltigen Universalwaschmittels (V1) zum Einsatz. Unter den gleichen Bedingungen kam ein Mittel (C1) zum Einsatz, das ansonsten mit V1 identisch war, aber zusätzlich 0,5 Gew.-% Poly(vinylpyrrolidon-vinylimidazol) (unter entsprechender Reduktion des Anteils an anorganischem Füllsalz) enthielt. Die Naßreißkraft (Kraft, die benötigt wird, um eine völlig durchnäßte Faser zu zerreißen) der so gewaschenen Textilien wurde gemäß der Normmethode DIN 53 857 Teil 1, "Einfacher Streifen-Zugversuch an textilen Flächengebilden", bestimmt und mit der Naßreißkraft des ungewaschenen Textils verglichen. In der nachfolgenden Tabelle ist die prozentuale Abnahme der Naßreißkraft angegeben. Man erkennt, daß die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen des Waschmittels C1 zu einer deutlich geringeren Schädigung des Textils führt.

Mittel	V1	C1
Naßreißkraftverlust (10 Wäschen)	15,6 %	11,0 %
Naßreißkraftverlust (20 Wäschen)	30,6 %	20,1 %

Patentansprüche

1. Verwendung von farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffen zur Verringerung der Textilschädigung beim Waschen von Textilien.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymere aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid, Vinylpyridin-N-essigsäure, N-Vinyloxazolidon, N-Vinylcaprolactam oder Copolymere aus diesen, Polyvinylalkohol, Polyamide, Polyesteramide und/oder alkoxylierte Oligo- oder Polykylenamine einsetzt.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man lineare und vernetzte Copolymere der N-Vinylverbindungen mit weiteren olefinisch ungesättigten Monomeren einsetzt.
4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Copolymere des N-Vinylimidazols mit N-Vinyloxazolidon und/oder N-Vinylpyrrolidon einsetzt.
5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Copolymer ein mittleres Molgewicht unter 1 000 000, insbesondere im Bereich von 5 000 bis 200 000 aufweist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den farbübertragungsinhibierenden Wirkstoff einer waschmittelhaltigen Flotte zusetzt oder den Wirkstoff als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 beim Waschen von Textilien aus Baumwolle.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zum Einsatz kommende Waschmittel Bleichmittel enthält.
9. Verwendung von farbübertragungsinhibierenden Wirkstoffen zur Verringerung der Textilschädigung beim Waschen von Textilien mit Hilfe eines bleichmittel- und bleichaktivator- und/oder bleichkatalysator-haltigen Waschmittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/062187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/37
 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

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 practical, 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	US 2005/065057 A1 (CAUWBERGHS SERGE GABRIEL PIERR [BE] ET AL) 24 March 2005 (2005-03-24) paragraphs [0002] - [0004], [0036] - [0075], [0262]; claims 1,4; tables I-XII -----	1-9
X	EP 2 075 326 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 1 July 2009 (2009-07-01) paragraphs [0001] - [0003], [0011], [0028], [0030], [0035] - [0040]; claims 7-9; example 1 -----	1,3,5-9



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 document 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

31 October 2011

Date of mailing of the international search report

09/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klier, Erich

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/062187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005065057	A1	24-03-2005	NONE

EP 2075326	A1	01-07-2009	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D3/37

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C11D

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	US 2005/065057 A1 (CAUWBERGHS SERGE GABRIEL PIERR [BE] ET AL) 24. März 2005 (2005-03-24) Absätze [0002] - [0004], [0036] - [0075], [0262]; Ansprüche 1,4; Tabellen I-XII -----	1-9
X	EP 2 075 326 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 1. Juli 2009 (2009-07-01) Absätze [0001] - [0003], [0011], [0028], [0030], [0035] - [0040]; Ansprüche 7-9; Beispiel 1 -----	1,3,5-9



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" älteres Dokument, 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 anderen 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

31. Oktober 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/11/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klier, Erich

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/062187

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005065057	A1	24-03-2005	KEINE
EP 2075326	A1	01-07-2009	KEINE