

(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

14. Januar 2016 (14.01.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/005458 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/395 (2006.01) C11D 7/54 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/065621

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juli 2015 (08.07.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102014213311.4 9. Juli 2014 (09.07.2014) DE

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

(72) Erfinder: SPILL, Iwona; Orchideenweg 9, 12357 Berlin (DE). SCHMIEDEL, Peter; Am Dammsteg 44, 40591 Düsseldorf (DE). JOB, Mareile; Glückstr. 21, 51375 Leverkusen (DE). BODE, Nicole; Wagnerstr. 3, 40212 Düsseldorf (DE). NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE). KESSLER, Arnd; Schellberg 17, 40789 Monheim am Rhein (DE). BASTIGKEIT, Thorsten; Gennebrecker Str. 248, 42279 Wuppertal (DE). MÜLLER-KIRSCHBAUM, Thomas; Spichernstr. 24, 42699 Solingen (DE). GERKE, Thomas; Am Schwalbenberg 55, 40627 Düsseldorf (DE). GRUNDMEIER, Guido; Wilhelm-Dahl-Straße 9, 97082 Würzburg (DE). VOIGT, Markus; Leuschnerstraße 14A, 33102 Paderborn (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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)

(54) Title: NOVEL WASHING METHOD WITH ELECTROCHEMICALLY ACTIVATABLE MEDIATOR COMPOUND

(54) Bezeichnung : NEUARTIGES WASCHVERFAHREN MIT ELEKTROCHEMISCH AKTIVIERBARER MEDIATORVERBINDUNG

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the cleaning power of washing and cleaning agents, especially with regards to bleachable stains, while avoiding any damage to the textile treated with said washing and cleaning agents. This is achieved by an aqueous washing liquid in a device for cleaning textile substrates, containing a plurality of water in-soluble solid particles and a mediator compound, which can produce an oxidizing bleaching agent, in an electrochemical cell using electric voltage in the washing liquid.

(57) Zusammenfassung: Die Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln insbesondere gegenüber bleichbaren Anschmutzungen sollte verstärkt werden, ohne dass es beim Einsatz zu Schädigungen des damit behandelten Textils kommt. Dies gelang durch eine wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von textilen Substraten, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eine Mediatorverbindung, die geeignet ist, in einer elektrochemischen Zelle unter elektrischer Spannung in der Waschflotte ein oxidierendes Bleichmittel herzustellen.



WO 2016/005458 A1

Neuartiges Waschverfahren mit elektrochemisch aktivierbarer Mediatorverbindung

Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von insbesondere organischen Mediatorverbindungen zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln gegenüber Anschmutzungen, Wasch- beziehungsweise Reinigungsverfahren unter Einsatz aus solchen Mediatorverbindungen erzeugter bleichaktiver Spezies sowie Wasch- und Reinigungsmittel, welche die Mediatorverbindung in neuartigen Waschverfahren enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und feste Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise reaktive Ester, mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat (NOBS), Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wässriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, dass bereits bei Temperaturen um 60 °C im Wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95 °C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren zudem Anwendungstemperaturen noch deutlich unterhalb 60 °C, insbesondere unterhalb 45 °C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen lässt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln. Verschiedentlich ist auch der Einsatz von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Übergangsmetallkomplexen, zur Steigerung der Oxidationskraft von Persauerstoffverbindungen oder auch Luftsauerstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln vorgeschlagen worden. Zu den für diesen Zweck vorgeschlagenen Übergangsmetallverbindungen gehören 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, und Mangan-Komplexe mit Polyazacycloalkan-Liganden, wie TACN. Ein Nachteil derartiger Metallkomplexe besteht jedoch darin, dass sie entweder, insbesondere bei niedriger Temperatur, teilweise keine ausreichende Bleichleistung besitzen oder aber bei ausreichender Bleichleistung es zu einer unerwünschten Schädigung der Farben des zu waschenden beziehungsweise zu reinigenden Materials und gegebenenfalls sogar des Materials selbst, zum Beispiel der Textilfasern, kommen kann.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2013/017476 A1 ist bekannt, dass aus sterisch gehinderten N-Hydroxyverbindungen wie beispielsweise 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin mittels Elektrolyse bleichaktive Spezies erzeugt werden können, die eine bleichverstärkende Wirkung aufweisen.

Es wurde überraschend gefunden, dass bleichbare Anschmutzungen auch unter Verwendung von bleichmittelfreien Waschmitteln, zum Beispiel in flüssiger Form, gebleicht werden können, wenn das Waschmittel einen sogenannten Mediator enthält, der mittels einer innerhalb oder außerhalb der Waschmaschine angeordneten elektrochemischen Zelle aktiviert wird, wobei die Waschflotte weiterhin wasserunlösliche feste Teilchen enthält.

Der Mediator ist ein elektrochemisch aktivierbarer Bleichmittelvorläufer. Die aus dem Mediator elektrochemisch erzeugte aktivierte Spezies wirkt wie ein oxidierendes Bleichmittel und kann daher in der Waschflotte enthaltene gefärbte Inhaltsstoffe oxidativ entfärben. Ist die elektrochemisch erzeugte bleichaktive Spezies ausreichend lange in der Waschflotte stabil, kann sie mit der Flotte zum auf dem Textil befindlichen Schmutz gelangen und dort die Bleichleistung entfalten.

Die Leistung der innerhalb oder außerhalb der Maschine angeordneten elektrochemischen Zelle kann über die Stromstärke und Einschaltdauer individuell geregelt werden. Damit kann die Bleichleistung auf den Verschmutzungsgrad und die Art der behandelten Textilien abgestimmt werden. Ist die elektrochemische Zelle inaktiv, zeigt der Mediator keine Bleichleistung. Im

Waschmittelprodukt ist der Mediator somit in inaktiver Form enthalten, so dass er sensible Bestandteile des Waschmittels, z.B. Enzyme, Farbstoffe und Riechstoffe nicht schädigen kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform eine wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von textilen Substraten enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eine Mediatorverbindung, die geeignet ist, in einer elektrochemischen Zelle unter elektrischer Spannung in der Waschflotte ein oxidierendes Bleichmittel herzustellen. Möglich ist dabei auch der Einsatz von Mischungen aus zwei oder mehreren Mediatoren.

Weitere Ausführungsformen finden sich in den weiteren unabhängigen und abhängigen Ansprüchen.

Die Erfindung betrifft insbesondere den Einsatz von Mediatorverbindungen, die mittels elektrochemischer Umsetzung zu bleichaktiven Spezies aktiviert werden können und die zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Wasch- und Reinigungsmitteln, hier in Verbindung mit einem Waschverfahren, bei dem die Waschflotte wasserunlösliche feste Teilchen enthält, gegenüber Anschmutzungen, insbesondere bleichbaren Anschmutzungen, eingesetzt werden können, in einem bevorzugt flüssigen Waschmittel.

Das Waschverfahren zeichnet sich durch die Verwendung einer besonders geringen Wassermenge aus. Das bestimmungsgemäße Waschmittel kann in besonders vorteilhafter Weise zusammen mit dem Waschverfahren eingesetzt werden, da durch die geringe Wassermenge leicht hohe Konzentrationen an aktivem Mediator erreicht werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein entsprechendes Verfahren zum Waschen von verschmutzten textilen Substraten unter Einsatz der oben genannten Waschflotte sowie eine Waschmaschine (Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten) mit wenigstens einem Wäschebehandlungsraum zur Aufnahme der Substrate, umfassend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen, ein Reservoir zur Aufnahme der Teilchen innerhalb oder außerhalb der Vorrichtung und eine elektrochemische Zelle bestehend aus einer Kathode und einer Anode sowie einer Stromversorgung, wobei der Bereich um die Anode im Flüssigkeitsaustausch mit der Waschflotte im Wäschebehandlungsraum steht.

Es ist erfindungsgemäß besonders bevorzugt, wenn die Elektroden Edelstahl und/oder Graphit enthalten, insbesondere daraus bestehen. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist es, wenn die Kathode aus Edelstahl und die Anode aus Graphit bestehen.

Bevorzugt aber nicht zwingend befinden sich Kathode und Anode in getrennten Räumen, die durch ein Diaphragma oder eine Membran voneinander getrennt sein können, wobei der Anodenraum vorzugsweise im Flüssigkeitsaustausch mit dem Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine steht.

Die vorliegende Erfindung ist besonders geeignet für die Anwendung zusammen mit oder in flüssigem, in der Regel von Bleichmittel freiem Waschmittel. Die Anwendung von Mediatoren bietet eine Lösung für das bei diesen auftretendem Problem der geringen Bleichleistung und, falls das Mittel doch Bleichmittel enthält, geringen Stabilität sonstiger Inhaltstoffe, da die bleichende Spezies im Produkt inaktiv ist und erst in der Anwendung durch eine elektrochemische Reaktion aktiviert wird.

Zur Entfernung von in der Flotte befindlichen gefärbten Bestandteilen, die aus Textilanschmutzungen herausgelöst worden sein oder insbesondere aus ausgewaschenen Textilfarbstoffen stammen können, umfasst die vorliegende Erfindung weiterhin den Einsatz von Mediatoren, deren aktiver Zustand besonders kurzlebig ist. Dadurch kann erreicht werden, dass der Mediator nur in unmittelbarer Nähe der Anode der elektrochemischen Zelle aktiv ist und auf diese Weise nur in der Waschflotte dispergierten oder gelösten Farbstoff bleicht. Die elektrochemische Zelle ist bei diesem Verfahren vorteilhafterweise in einem Bypass angeordnet. Gelangt die Waschflotte aus der elektrochemischen Zelle zurück in den Wäschebehandlungsraum der Waschmaschine, soll der Mediator bereits abreagiert haben, so dass er keine Farb- und Faserschäden an den dort befindlichen Textilien verursachen kann. Auf diese Weise ist es möglich, auch bei ausfärbenden Farbstoffen die Waschflotte von abgelösten Farbstoffen zu befreien, so dass ein gemeinsames Waschen verschiedenfarbiger Textilien möglich wird.

Zur diesem Aspekt der Erfindung und insbesondere zur Zerstörung von ausgewaschenen Farbstoffen aus dem textilen Substrat sind folgende Merkmale von Bedeutung:

1. die Lebensdauer der aus dem Mediator gebildeten aktiven Spezies sollte möglichst kurz (kleiner 1 min) sein, damit das Risiko der Verfärbung oder Entfärbung von farbigen Textilien vermindert wird;
2. die Mediatoren sollten eine hohe Elektroaktivierungsrate (Aktivierung von nichtaktiven zum aktiven Zustand unter Einsatz des elektrochemischen Verfahrens) aufweisen;
3. die Mediatoren sollten eine hohe Effektivität für einen breiten Bereich von Farbstoffen (nicht selektiv für eine bestimmte Anzahl von Farbstoffen) aufweisen oder auch ein Gemisch von freien Radikalen/Mediatoren umfassen, um verschiedene Farbstoffe anzugreifen.
4. die Mediatoren sollten weiterhin eine hohe Reaktivierungsrate haben (die überwiegende Mehrheit der angewendeten Mediatormoleküle sollte geeignet sein, um an der Anode reaktiviert zu werden).

Zur Entfernung von auf dem Textil befindlichen gefärbten Anschmutzungen umfasst die vorliegende Erfindung weiterhin den Einsatz von Mediatoren, deren aktiver Zustand besonders langlebig ist. Dadurch kann erreicht werden, dass die aus dem Mediator entstehende aktivierte Spezies auch entfernt von der Anode der elektrochemischen Zelle aktiv ist und, wenn sie an einen auf dem Textil befindlichen Fleck trifft, dort ihre bleichende Wirkung entfaltet.

Die wesentlichen Eigenschaften des Mediators zum Einsatz bei der Entfernung von bleichbaren Flecken, die sich auf dem textilen Substrat befinden, sind folgende:

1. hohe Elektroaktivitätsrate (Aktivierung vom nichtaktiven zum aktiven Zustand durch den Einsatz eines elektrochemischen Verfahrens);
2. gute Balance der Reaktivität (d. h. die Reaktivität als Bleichmittel) gegenüber der Stabilität;
3. die aus dem Mediator gebildete aktive Spezies sollte für wenigstens 1 min stabil sein, um von der Anode (Ort der Elektroaktivierung) zu dem verschmutzten textilen Substrat in der Waschtrommel der Waschmaschine zu gelangen;
4. eine hohe Reaktivierungsrate (die überwiegende Mehrheit der angewendeten Mediatormoleküle sollte geeignet sein, um an der Anode reaktiviert zu werden);
5. der Mediator sollte für einen breiten Bereich der bleichbaren Anschmutzungen geeignet sein. Alternativ kann auch ein Gemisch von Mediatoren zur Behandlung von verschiedenen Flecken eingesetzt werden.

Die bevorzugte Spannung für die elektrochemische Zelle beträgt 0,2 bis 5 Volt, insbesondere 1 bis 3 Volt. Die Lebensdauer der aktivierten Spezies sollte vorzugsweise 0,1 sec bis 120 min betragen und für Bleichanwendungen an Textilien insbesondere im Bereich von 3 bis 60 min liegen sowie für die Entfärbung von Farbstoffen in der Waschflotte insbesondere < 10 sec betragen.

Die Konzentration des Mediators in in dem flüssigen Anteil der Waschflotte beträgt vorzugsweise 0,05 bis 10 mmol/l, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 mmol/l. Dabei versteht sich der flüssige Anteil der Waschflotte als der Anteil der gesamten Waschflotte inklusive der wasserunlöslichen festen Teilchen, der erhalten wird, wenn man die wasserunlöslichen festen Teilchen mittels Zentrifugieren von 8 kg der die festen wasserunlöslichen Teilchen enthaltenden Waschflotte für 5 Minuten in einer Zentrifuge mit horizontal montiertem zylindrischen Drehkörper von 515 mm Innendurchmesser und 370 mm innerer Tiefe bei 1400 Umdrehungen pro Minute von dem flüssigen Anteil abtrennt.

Die pH-Werte der Waschflotte kann in einem breiten Bereich variiert werden. Insbesondere bevorzugt sind pH-Werte im Bereich von 2 bis 12, insbesondere 4 bis 11.

Das oben definierte Verfahren und die Vorrichtung verwendet weniger Wasser (bezogen auf Textilgewicht) verglichen mit einem konventionalem Waschgang. Dadurch können schon kleine Mengen an Mediator effektive Konzentration ergeben und gute Bleichwirkung erzielen.

Bereits bei geringer Aktivierung kann ein hygienischer Effekt erzielt werden, ohne dass empfindliche Textilien geschädigt werden.

Überdies verhindert die aus dem im Waschmittel enthaltenen Mediator elektrochemisch erzeugte aktive Spezies das Keimwachstum auf den wasserunlöslichen Teilchen. Dadurch kann die Verwendungsdauer der Teilchen erhöht werden, was sich positiv auf den Carbon-Footprint des Verfahrens auswirkt.

Die Aktivität des Reinigungssystems kann je nach Gewebe und Verschmutzungsgrad in einfacher Weise durch Einstellung der Stromstärke in der elektrochemischen Zelle geregelt werden.

Es wird nur noch ein Waschmittel für bleichehaltige und bleichfreie Anwendungen benötigt und es können verschiedenfarbige textile Substrate gemeinsam gewaschen werden, insbesondere wenn im Waschmittel Mediatoren verwendet werden, die nach elektrochemischer Behandlung kurzlebige aktive Spezies ergeben.

Die Aktivität des Bleichsystems kann zu jedem Zeitpunkt während des Waschzyklus (z. B. erst am Ende) aktiviert werden. Dies kann sich als vorteilhaft auf die Leistung anderer Waschmittelinhaltsstoffe, zum Beispiel von Enzymen, auswirken, da diese zunächst in einer bleichfreien Umgebung arbeiten können.

Für übliche Bleichsysteme muss ein Aktivsauerstoffträger und ein Bleichaktivator formuliert werden. Dies benötigt viel "Platz" in der Waschmittelrezeptur. Bei der elektrochemischen Bleiche benötigt man nur den Mediator in der Rezeptur. Somit kann die Dosiermenge des Waschmittels geringer sein, Verpackungsmaterial und Transportkosten können eingespart werden.

Brauchbare Mediatorverbindungen sind organische Verbindungen, welche in wässrigem System, vorzugsweise in wässriger Lösung, elektrochemisch oxidiert oder reduziert werden können. Vorzugsweise handelt es sich um gegebenenfalls Heteroatome enthaltene aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Verbindungen, die eine Gruppe N-OH, N-OR ein Nitroxylradikal N-O[•] und/oder eine Gruppe N-O[•] mit einem Gegenkation M⁺ oder $\frac{1}{2}$ M²⁺, wobei R eine Alkylgruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen und M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist aufweisen, zu denen beispielsweise Hydroxamsäuren wie N-Hydroxyphthalimid, N-Hydroxyheteroaromaten wie 1-Hydroxyindol, 1-Hydroxybenzimidazol und 1-

Hydroxybenzotriazol, Radikale von sterisch gehinderten N-Hydroxyverbindungen wie (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, und Oximidoketone wie Violursäure und N,N'-Dimethylviolursäure gehören, die allein oder in Mischungen aus mindestens zwei derartiger Verbindungen eingesetzt werden können. Zu den bevorzugten Mediatoren gehören 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid, (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, deren anionisch substituierte Derivate und Mischungen aus diesen.

Der anionische Substituent in den 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivaten wird vorzugsweise ausgewählt aus der SO_3^- -Gruppe, der CO_2^- -Gruppe, der PO_3^{2-} -Gruppe und deren Mischungen. Der anionische Substituent kann direkt oder vorzugsweise über einen Abstandshalter an ein C-Atom des Piperidinyrings gebunden sein. Ein Abstandshalter wird vorzugsweise ausgewählt aus Alkylengruppen, Aminoalkylengruppen, Oxyalkylengruppen Aminocarbonylalkylengruppen, Oxycarbonylalkylengruppen mit jeweils 1 bis 25 C-Atomen, und deren Mischungen. Gewünschtenfalls kann ein Molekül auch mehrere anionische Substituenten tragen; diese können sich gewünschtenfalls an einem Abstandshalter oder an mehreren Abstandshaltern befinden. Im anionisch substituierten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivat liegen Gegenkationen wie Wasserstoff-, Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder Ammoniumionen in einer die negative Ladung der anionischen Gruppe oder Gruppen ausgleichenden Anzahl vor. Zu bevorzugten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Derivaten gehören solche, die an Position 4 eine Ester- oder Amidbindung tragen, wobei sich der anionische Substituent an dem aus der Carbonsäure stammendem Molekülteil befindet. Diese sind aus 4-Hydroxy- oder 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid oder den entsprechenden Hydroxylaminverbindungen oder den entsprechenden Oxyl-Radikalen zugänglich.

Die Herstellung der bleichaktiven Spezies kann auf einfache Weise dadurch erfolgen, dass man ein wässriges System, welches die Mediatorverbindung enthält, einer zwischen mindestens zwei Elektroden anliegenden elektrischen Potentialdifferenz, die vorzugsweise 0,2 V bis 5 V, insbesondere 1 V bis 3 V beträgt, unterwirft, so dass die Mediatorverbindung ein Elektron abgibt. Ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen ist vorstellbar, dass eine so erzeugte radikalische oder N-Oxoammonium-Spezies auf in der Waschflotte enthaltene Farbstoffe trifft oder mit der wässrigen Waschflotte zum auf dem Textil befindlichen Schmutz gelangt, dem Farbstoff oder der Anschmutzung ein Elektron entzieht und dadurch ein weniger gefärbtes und/oder besser wasserlösliches und/oder -dispergierbares Material entsteht. Die Mediatorverbindung bildet sich aus der bleichaktiven Spezies durch diese Reaktion zurück, so dass ein reversibles Redox-System vorliegt. Es ist möglich, die die Mediatorverbindung enthaltene Flotte kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmte Zeiträume, zum Beispiel 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, elektrochemisch umzusetzen, wobei die Dauer und Intensität der elektrochemischen Behandlung dem Verschmutzungsgrad der Wäsche angepasst werden kann.

Auch ist die Erzeugung der bleichaktiven Spezies dadurch möglich, dass die Mediatorverbindung, insbesondere bei Verwendung einer üblichen Einspülvorrichtung, vor dem Einlass in die Kammer einer Waschmaschine eine elektrochemische Zelle passiert, insbesondere in wässriger Lösung oder Aufschlämmung eine elektrochemische Zelle durchströmt. Die elektrochemische Zelle kann in der Zulaufleitung innerhalb oder außerhalb der Maschine angebracht sein. Alternativ ist möglich, zu Beginn des Verfahrens andere Wirkstoffe, zum Beispiel Enzyme, unbeeinflusst ihre Leistung erbringen zu lassen, und erst später durch Einschalten der elektrischen Spannung für die elektrochemische Zelle die bleichende Wirkung zu starten.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die elektrochemische Zelle innerhalb einer Waschmaschine im gefluteten Bereich des Wasch- oder Reinigungsraums, bei einer Trommelwaschmaschine vorzugsweise außerhalb der Waschtrommel, eingebaut. Die Vorrichtung kann ein fest eingebauter Bestandteil der Waschmaschine oder ein separates Bauteil sein. Die elektrochemische Zelle ist in einer weiteren Ausführungsform der Erfindung als von einer Waschmaschine getrennte separate Vorrichtung ausgebildet, die mit einer eigenen Stromquelle, zum Beispiel einer Batterie, betrieben wird (e-bleach-ball). Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform besteht darin, die elektrochemische Zelle in einen zusätzlichen Wasserkreislauf innerhalb oder außerhalb der Maschine zu integrieren. Bei allen Ausführungsformen ist wichtig, dass die Elektroden der elektrochemischen Zelle mit dem Elektrolyten (der Wasch- oder Reinigungsflotte, oder dem zugeführten Brauchwasser), der die Mediatorverbindung enthält, in Kontakt treten können, zum Beispiel wenn sich der e-bleach-ball während des Waschvorganges in der Waschtrommel einer Waschmaschine befindet.

Dabei ist besonders vorteilhaft, dass durch die Regelung der Stromstärke die Aktivität der Bleiche, gewünschtenfalls in Abhängigkeit von Verschmutzungsgrad oder Gewebe, einfach modifiziert werden kann. Bei den erfindungsgemäßen Textilwaschverfahren kommt es daher zu keinen Schädigungen des so behandelten Textils, die über das beim Einsatz marktüblicher Mittel auftretende Maß hinausgehen.

Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt, wenn die Konzentration der Mediatorverbindung in der wässrigen Wasch- oder Reinigungsflotte 0,05 mmol/l bis 10 mmol/l, insbesondere 0,1 mmol/l bis 2 mmol/l beträgt. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden jeweils vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere 20 °C bis 40 °C durchgeführt. Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden jeweils vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 2 bis pH 12, insbesondere von pH 4 bis pH 11 durchgeführt.

Die erfindungsgemäße Verwendung beziehungsweise das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders einfach durch den Einsatz eines Waschmittels, das die Mediatorverbindung enthält, realisiert werden. Waschmittel zur Reinigung von Textilien und unter diesen vorzugsweise solche für den maschinellen Einsatz, die eine Mediatorverbindung, insbesondere in Form von gegebenenfalls anionisch substituiertem 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid oder (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl neben üblichen damit verträglichen Inhaltsstoffen, insbesondere einer Tensidbasis, enthalten, werden daher bevorzugt im Rahmen der Erfindung eingesetzt. Obgleich der erfindungsgemäße Erfolg sich bereits durch die elektrochemische Erzeugung der bleichaktiven Spezies einstellt, kann ein entsprechendes Waschmittel zusätzlich auch insbesondere persauerstoffhaltiges Bleichmittel enthalten. Von besonderem Vorteil ist jedoch, dass sowohl auf Bleichmittel wie auch auf konventionellen Bleichaktivator verzichtet werden kann, so dass im Ergebnis eine geringere Menge an Waschbeziehungsweise Reinigungsmittel pro Waschgang eingesetzt werden muss. Ein erfindungsgemäß verwendetes Mittel ist daher in einer bevorzugten Ausführungsform frei von Bleichmittel und konventionellem Bleichaktivator.

Bei der Waschflotte handelt es sich im Allgemeinen um eine Waschlauge, bei welcher ein Waschmittel in Wasser gelöst ist. Je nach Anforderung können dieser Waschlauge weitere Komponenten zugemischt sein. In bestimmten Anwendungsfällen können auch reines Wasser oder andere geeignete Flüssigkeiten zur Anwendung kommen. Bestandteile handelsüblicher Waschmittel sind dem Fachmann notorisch bekannt.

Vorzugsweise ist in den Waschmitteln 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% der Mediatorverbindung enthalten. Bei Einsatz eines entsprechenden Waschmittels kann gewünschtenfalls der reinigungsverstärkende Effekt der Mediatorverbindung durch völliges Unterlassen der elektrochemischen Behandlung ausgeschaltet werden, wenn auf ihn zum Beispiel bei nur leicht verschmutzter Wäsche oder extrem bleichempfindlichen Textilien verzichtet werden soll. Der Verbraucher benötigt daher zum Waschen von unempfindlichen, in der Regel weißen und von empfindlichen, in der Regel farbigen Textilien nur noch ein einziges Waschmittel.

Die Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer der zu verwendenden Mediatorverbindung im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Waschmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende polymere

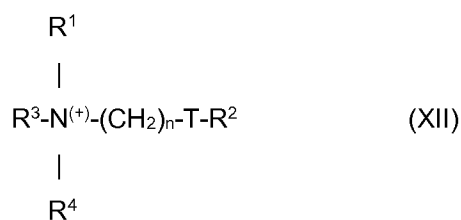
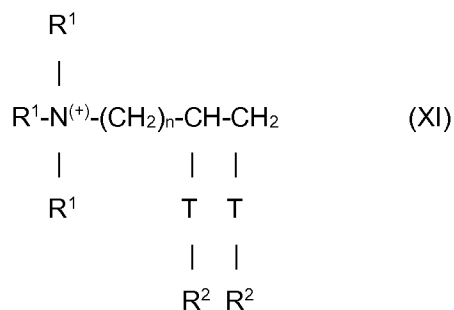
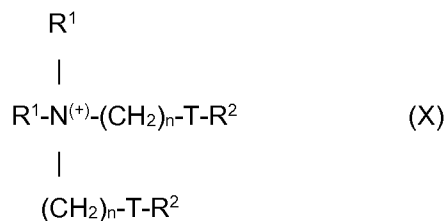
Wirkstoffe und formerhaltende polymere Wirkstoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Die Waschmittel für den Einsatz in der erfindungsgemäßen Waschflotte können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 -Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Reinigungsmittel vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Die Waschmittel, insbesondere wenn es sich bei ihnen um solche handelt, die für die Behandlung von Textilien vorgesehen sind, können als kationische Aktivsubstanzen mit textilweichmachender Wirkung insbesondere einen oder mehrere der kationischen, textilweichmachenden Stoffe der allgemeinen Formeln X, XI oder XII enthalten:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $R^3 = R^1$ oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $R^4 = R^1$ oder R^2 oder $(CH_2)_n-T-R^2$; $T = -CH_2-$, $-O-$, $-CO-$ oder $-CO-O-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist. Die kationischen Tenside weisen übliche Anionen in zum Ladungsausgleich notwendiger Art und Anzahl auf, wobei diese neben beispielsweise Halogeniden auch aus den anionischen Tensiden ausgewählt werden können. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kommen als kationische Tenside Hydroxyalkyl-trialkyl-ammonium-verbindungen, insbesondere C_{12-18} -Alkyl(hydroxyethyl)dimethylammoniumverbindungen, und vorzugsweise deren Halogenide, insbesondere Chloride, zum Einsatz. Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% kationisches Tensid.

Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie

Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes

Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispersierbare 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 Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen 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. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O 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 (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) 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 erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es n aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

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

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

- a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
 - b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
 - c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,
 - d) bis zu 50 Gew.-% Alkaliphosphat, und
 - e) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,
- wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Waschmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Waschmittel enthalten diese den wasserlöslichen Builderblock mit mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Waschmittel 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform der Waschmittel sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind,

weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

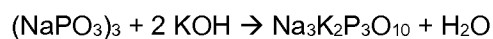
Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Waschmittel 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

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

Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Waschmittel 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Alkaliphosphat, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, enthalten. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Madrellsches Salz übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° (Zersetzung unter Bildung von $(\text{KPO}_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5

H₂O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat Na₄P₂O₇ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K₂HPO₄, ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na₃PO₄, sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von 1,62 gcm⁻³ und einen Schmelzpunkt von 73–76°C (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P₂O₅) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P₂O₅) eine Dichte von 2,536 gcm⁻³ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K₃PO₄, ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte 2,56 gcm⁻³, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), Na₄P₂O₇, existiert in wasserfreier Form (Dichte 2,534 gcm⁻³, Schmelzpunkt 988°, auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte 1,815–1,836 gcm⁻³, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. Na₄P₂O₇ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf >200° oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischen Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), K₄P₂O₇, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte 2,33 gcm⁻³ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt. Durch Kondensation des NaH₂PO₄ bzw. des KH₂PO₄ entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, Na₅P₃O₁₀ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H₂O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO–[P(O)(ONa)–O]_n–Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch

Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (darunter auch Kalkseifen). Pentakaliumtriphosphat, $K_5P_3O_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung ($> 23\% P_2O_5$, $25\% K_2O$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



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

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

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Proteasen wie BLAP[®], Optimase[®], Opticlean[®], Maxacal[®], Maxapem[®], Alcalase[®], Esperase[®], Savinase[®], Durazym[®] und/oder Purafect[®] OxP, Amylasen wie Termamyl[®], Amylase-LT[®], Maxamyl[®], Duramyl[®] und/oder Purafect[®] OxAm, Lipasen wie Lipolase[®], Lipomax[®], Lumafast[®] und/oder Lipozym[®], Cellulasen wie Celluzyme[®] und/oder Carezyme[®]. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten, wobei besonders bevorzugt gegen oxidativen Abbau stabilisierte Enzyme eingesetzt werden.

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

Als in den Mitteln gegebenenfalls enthaltene Persauerstoffverbindungen, die in für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehenen Mitteln vorzugsweise aber entfallen können, kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht.

Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt.

Gewünschtenfalls sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in den Waschmitteln vorhanden.

Zusätzlich können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril, 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 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, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Wasch-

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

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

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

Schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Die Molekularmasse beziehungsweise die mittlere Molekularmasse oder das Maximum der Molekularmassenverteilung

bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Bevorzugt werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

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

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

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche

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

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

In den Waschmitteln können außerdem Wirkstoffe zur Vermeidung des Anlaufens von Gegenständen aus Silber, sogenannte Silberkorrosionsinhibitoren, eingesetzt werden. Bevorzugte Silberkorrosionsschutzmittel sind organische Disulfide, zweiwertige Phenole, dreiwertige Phenole, gegebenenfalls alkyl- oder aminoalkylsubstituierte Triazole wie Benzotriazol sowie Cobalt-, Mangan-, Titan-, Zirkonium-, Hafnium-, Vanadium- oder Cersalze und/oder -komplexe, in denen die genannten Metalle in einer der Oxidationsstufen II, III, IV, V oder VI vorliegen.

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

Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zum Reinigen eines verschmutzten textilen Substrats, wobei das Verfahren die Behandlung des feuchten Substrats mit einer Formulierung einschließt, die eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen umfasst,

bei dem die Teilchen gegebenenfalls nach einer Regeneration mit oder ohne Einsatz eines Waschmittels in weiteren Reinigungsverfahren gemäß dem Verfahren wiederverwendet werden.

Das Substrat umfasst textile Substrate, jedes gegebenenfalls aus einer Vielzahl von Materialien, die entweder eine natürliche Faser, wie Baumwolle, oder synthetische Textilfasern, beispielsweise Nylon 6,6 oder ein Polyester sein können.

Die wasserunlöslichen festen Teilchen können anorganischer und/oder organischer Natur sein. Bei den festen Teilchen sind beispielsweise Zeolithe, Tone oder Keramik besonders bevorzugt. Die Teilchen können eine gewisse Hydrophilie aufweisen, um eine Benetzung mit der Waschflotte zu ermöglichen.

Die organischen wasserunlöslichen festen Teilchen können eine beliebige Vielzahl unterschiedlicher Polymere umfassen. Insbesondere bevorzugt werden Polyalkene wie Polyethylen und Polypropylen, Polyester und Polyurethane. Bevorzugt werden jedoch die Polymerteilchen aus Polyamid, ganz besonders Teilchen aus Nylon, am meisten bevorzugt in der Form von Nylon-Chips. Die Polyamide sind besonders wirksam für die Entfernung von hydrophilem Schmutz, während Polyalkene besonders nützlich für die Entfernung von ölhaltigen Flecken sind. Gegebenenfalls können auch Copolymere der obigen polymeren Materialien für die Zwecke der Erfindung eingesetzt werden.

Verschiedene Nylon Homo-oder Co-Polymere können verwendet werden, einschließlich Nylon 6 und Nylon 6,6. Vorzugsweise umfasst das Polyamid Nylon 6,6-Homopolymer mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht im Bereich von 5.000 bis 30.000 Dalton, vorzugsweise 10.000 bis 20.000 Dalton, am meisten bevorzugt von 15.000 bis 16.000 Dalton.

Die wasserunlöslichen festen Teilchen beziehungsweise Granulat, Partikel oder Formkörper sind von einer solchen Form und Größe, die eine gute Fließfähigkeit und engen Kontakt mit dem textilen Substrat ermöglicht. Bevorzugte Formen der Teilchen schließen Kugeln und Würfel ein, aber die bevorzugte Teilchenform ist zylindrisch. Die Teilchen sind vorzugsweise so bemessen, dass sie jeweils ein Durchschnittsgewicht in dem Bereich von 20-50 mg, vorzugsweise 30-40 mg haben. Im Falle der am meisten bevorzugten zylindrisch geformten Teilchen beträgt der bevorzugte durchschnittliche Teilchendurchmesser 1,5 bis 6,0 mm, besonders bevorzugt 2,0 bis 5,0 mm, am meisten bevorzugt 2,5 bis 4,5 mm, während die Länge der zylindrischen Teilchen bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 6,0 mm, besonders bevorzugt 3,0 bis 5,0 mm und am meisten bevorzugt im Bereich von 4,0 mm liegt.

Vor der Reinigung wird das textile Substrat vorzugsweise durch Benetzen mit Wasser befeuchtet, um eine zusätzliche Verbesserung für die Waschflotte bereitzustellen und dadurch eine Verbesserung der Transporteigenschaften innerhalb des Systems zu ermöglichen (Vorbehandlung). Somit wird eine effizientere Übertragung von dem Waschmittel auf das Substrat und die Entfernung von Verschmutzungen und Flecken aus dem Substrat erleichtert. Am bequemsten kann das Substrat einfach durch Kontakt mit Leitungswasser benetzt werden. Vorzugsweise wird die Benetzungsbehandlung durchgeführt, um ein Substrat zu Wasser-Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 5 zu erreichen; mehr bevorzugt liegt das Verhältnis im Bereich von 1 : 0,2 bis 1 : 2 liegt, wobei besonders günstige Ergebnisse mit in Verhältnissen wie 1 : 0,2, 1:1 und 1:2 erzielt werden. Jedoch können in einigen Fällen erfolgreiche Ergebnisse mit dem Substrat zu Wasser-Verhältnisse von bis zu 1 : 50 erreicht werden, obwohl solche Verhältnisse im Hinblick auf die erheblichen Mengen an Abwasser, die erzeugt werden, nicht bevorzugt sind.

Bei dem Verfahren gemäß diesem Aspekt der Erfindung, das als interstitielles Verfahren zum Reinigen oder Scheuern bezeichnet werden kann, wird das Gewichtsverhältnis von textilem Substrat zu wasserunlöslichen festen Teilchen im Bereich von 1:1 bis 1:30, insbesondere von 1:1,5 bis 1:2,5, ganz besonders von 1:2 eingestellt. Dabei wird der Anteil der wasserunlöslichen festen Teilchen als Gewicht der Teilchen im trockenen Zustand, d.h. nach 24-stündiger Lagerung bei 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65%, bestimmt.

Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist das Vorhandensein der elektrochemischen Zelle, die vorzugsweise in die Vorrichtung integriert ist, der obengenannten wasserunlöslichen festen Teilchen und ein Reservoir für die Teilchen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung weist typischerweise eine Klapptür in einem Gehäuse auf, um Zugang zum Inneren der Waschtrommel zu ermöglichen, um ein im Wesentlichen geschlossenes System bereitzustellen. Vorzugsweise schließt die Tür ein Fenster der stationären zylindrischen Trommel, die drehbar in einer weiteren Trommel gelagert ist, auf, während die drehbar gelagerte Zylindertrommel vertikal innerhalb des Gehäuses angebracht ist. Folglich wird eine Frontladeeinrichtung bevorzugt. Alternativ kann die stationäre zylindrische Trommel vertikal innerhalb des Gehäuses angebracht sein und die Zugriffseinrichtung sich in der Oberseite der Vorrichtung befinden.

Die Vorrichtung ist geeignet, um einen Kontakt der Teilchen mit dem verschmutzten Substrat bereitzustellen. Idealerweise sollten diese Teilchen wirksam zirkuliert werden, um eine effektive Reinigung zu fördern.

Erfindungsgemäß umfasst die Vorrichtung wenigstens ein Reservoir, insbesondere mit einer entsprechenden Steuerung, für die wasserunlöslichen festen Teilchen, das sich beispielsweise innerhalb der Waschmaschine befindet und geeignet ist, um den Fluss der Teilchen innerhalb der Waschmaschine zu steuern und die Teilchen zur Regenerierung beinhaltet.

Darüber hinaus hat es sich gezeigt, dass durch die Massnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Regenerierung der wasserunlöslichen festen Teilchen möglich ist, und die Teilchen in dem Reinigungsverfahren zufriedenstellend erneut verwendet werden können, obwohl eine gewisse Verschlechterung in der Leistung im allgemeinen nach drei Verwendungen der Teilchen zu beobachten ist.

Die Regenerierung der wasserunlöslichen festen Teilchen kann auf an sich bekannter Weise erfolgen, wie sie beispielsweise in der WO 2012/035342 A1 beschrieben ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Regenerierung durch Einbringen der Teilchen gegebenenfalls mit gewerblichen Chemikalien und/oder dem Waschmittel in die elektrochemische Zelle aufweisende Vorrichtung, beispielsweise in einem separaten Spülgang, gegebenenfalls durch Zusatz von weiteren Reinigungsmitteln, die auch von aggressiver Natur sein können. Die Temperatur des Regenerierungsschrittes ist unabhängig von der Waschttemperatur, wenn das textile Substrat vor der Regenerierung aus der Waschmaschine entnommen wurde. Weiterhin können die üblichen Waschmittelrohstoffe zum Einsatz kommen.

Patentansprüche

1. Wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von textilen Substraten, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eine Mediatorverbindung oder eine Mischung von zwei oder mehreren Mediatorverbindungen, die geeignet ist, in einer elektrochemischen Zelle unter elektrischer Spannung in der Waschflotte ein oxidierendes Bleichmittel herzustellen.
2. Waschflotte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mediatorverbindung aus 1-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxid, (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, deren anionisch substituierten Derivaten und Mischungen aus diesen ausgewählt wird.
3. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Mediatorverbindung in dem flüssigen Anteil der Waschflotte 0,05 mmol/l bis 10 mmol/l, insbesondere 0,1 mmol/l bis 2 mmol/l beträgt.
4. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert im Bereich von pH 2 bis pH 12, insbesondere von pH 4 bis pH 11 liegt.
5. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie textiles Substrat aufweist und
 - a. das Gewichtsverhältnis von Substrat zu Wasser im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 5 liegt und/oder
 - b. ein Gewichtsverhältnis von textilem Substrat zu wasserunlöslichen festen Teilchen im Bereich von 1:1 bis 1:30, insbesondere von 1:1,5 bis 1:2,5 aufweist.
6. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a. die wasserunlöslichen festen Teilchen anorganischer Natur sind, insbesondere Zeolithe, Tone und/oder Keramik umfassen, oder
 - b. die wasserunlöslichen festen Teilchen organischer Natur sind, insbesondere Polymerteilchen umfassen.
7. Waschflotte nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerteilchen Polyalkane, Polyester, Polyurethane und/oder Polyamide einschließlich deren Copolymere, insbesondere ein Nylon 6.6 Homopolymer mit einer mittleren Molmasse von 5.000 bis 30.000 Dalton, umfassen.

8. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen in Form von Kugeln, Würfeln und/oder Zylindern vorliegen.
9. Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen jeweils ein durchschnittliches Gewicht im Bereich von 20 bis 50 mg aufweisen.
10. Verfahren zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten unter Einsatz einer Waschflotte nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die die Mediatorverbindung enthaltene Waschflotte kontinuierlich oder ein- oder mehrmals für bestimmter Zeiträume, insbesondere 10 Minuten, 20 Minuten, 30 Minuten, 40 Minuten, 50 Minuten oder 60 Minuten, elektrochemisch umgesetzt wird.
12. Verwendung einer Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen und eines Waschmittels, das eine Mediatorverbindung oder eine Mischung aus zwei oder mehreren Mediatorverbindungen enthält, die geeignet ist, in einer elektrochemischen Zelle unter elektrischer Spannung in der Waschflotte ein oxidierendes Bleichmittel herzustellen, zum Waschen von verschmutzten textilen Substraten.
13. Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten mit wenigstens einem Wäschebehandlungsraum zur Aufnahme der Substrate, umfassend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen, ein Reservoir zur Aufnahme der Teilchen innerhalb oder außerhalb der Vorrichtung und eine elektrochemische Zelle bestehend aus einer Kathode und einer Anode sowie einer Stromversorgung, wobei der Bereich um die Anode im Flüssigkeitsaustausch mit der Waschflotte im Wäschebehandlungsraum steht.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Anodenraum und der Kathodenraum durch eine Membran getrennt sind und der Anodenraum mit der Waschflotte im Flüssigkeitsaustausch steht.
15. Verfahren zur Regenerierung einer Vielzahl von verschmutzten wasserunlöslichen festen Teilchen wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert unter Verwendung einer Waschflotte, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, durch Inkontaktbringen der Polymerteilchen mit der Waschflotte,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/065621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/395 C11D7/54
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 D06L

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	EP 1 739 207 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 3 January 2007 (2007-01-03)	1-6,8-14
A	figures 1, 2; example 1 -----	15
Y	WO 2013/017476 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; JOB MAREILE [DE]; SCHMIEDEL PETER [DE]; BRUE) 7 February 2013 (2013-02-07) cited in the application claim 4; examples -----	1-14
Y	EP 1 215 276 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 19 June 2002 (2002-06-19) abstract -----	1-14
	----- -/-	



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

9 September 2015

Date of mailing of the international search report

17/09/2015

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

Saunders, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/065621

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/121831 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; MAXIM JOSEPH STEVEN JR [US]; CROSSMAN MARTIN [US];) 8 October 2009 (2009-10-08) abstract -----	1-14
Y	WO 2013/034438 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; VOCKENROTH INGA KERSTIN [DE]; PLATH NICOLE []) 14 March 2013 (2013-03-14) abstract -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/065621

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1739207	A2	03-01-2007	CA 2549977 A1 27-12-2006 EP 1739207 A2 03-01-2007 US 2006288743 A1 28-12-2006
WO 2013017476	A1	07-02-2013	DE 102011080099 A1 31-01-2013 EP 2737042 A1 04-06-2014 KR 20140060506 A 20-05-2014 US 2014143959 A1 29-05-2014 WO 2013017476 A1 07-02-2013
EP 1215276	A1	19-06-2002	DE 10061897 A1 13-06-2002 EP 1215276 A1 19-06-2002 JP 2002285194 A 03-10-2002 US 2002111287 A1 15-08-2002
WO 2009121831	A1	08-10-2009	NONE
WO 2013034438	A1	14-03-2013	DE 102011112777 A1 14-03-2013 EP 2753683 A1 16-07-2014 US 2014187462 A1 03-07-2014 WO 2013034438 A1 14-03-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/395 C11D7/54
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D D06L

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	EP 1 739 207 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 3. Januar 2007 (2007-01-03)	1-6,8-14
A	Abbildungen 1, 2; Beispiel 1 -----	15
Y	WO 2013/017476 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; JOB MAREILE [DE]; SCHMIEDEL PETER [DE]; BRUE) 7. Februar 2013 (2013-02-07) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 4; Beispiele -----	1-14
Y	EP 1 215 276 A1 (CLARIANT GMBH [DE]) 19. Juni 2002 (2002-06-19) Zusammenfassung -----	1-14
	----- -/-	



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

9. September 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/09/2015

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

Saunders, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2009/121831 A1 (AKZO NOBEL NV [NL]; MAXIM JOSEPH STEVEN JR [US]; CROSSMAN MARTIN [US];) 8. Oktober 2009 (2009-10-08) Zusammenfassung -----	1-14
Y	WO 2013/034438 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; VOCKENROTH INGA KERSTIN [DE]; PLATH NICOLE []) 14. März 2013 (2013-03-14) Zusammenfassung -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/065621

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1739207	A2	03-01-2007	CA 2549977 A1 27-12-2006
			EP 1739207 A2 03-01-2007
			US 2006288743 A1 28-12-2006
WO 2013017476	A1	07-02-2013	DE 102011080099 A1 31-01-2013
			EP 2737042 A1 04-06-2014
			KR 20140060506 A 20-05-2014
			US 2014143959 A1 29-05-2014
			WO 2013017476 A1 07-02-2013
EP 1215276	A1	19-06-2002	DE 10061897 A1 13-06-2002
			EP 1215276 A1 19-06-2002
			JP 2002285194 A 03-10-2002
			US 2002111287 A1 15-08-2002
WO 2009121831	A1	08-10-2009	KEINE
WO 2013034438	A1	14-03-2013	DE 102011112777 A1 14-03-2013
			EP 2753683 A1 16-07-2014
			US 2014187462 A1 03-07-2014
			WO 2013034438 A1 14-03-2013