

(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

22. Juni 2017 (22.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/102421 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/37 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)

C11D 17/00 (2006.01) D06F 35/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079840

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Dezember 2016 (06.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 225 547.6

17. Dezember 2015 (17.12.2015)

DE

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

(72) Erfinder: LUNEAU, Benoit; Johann-Peter-Melchior-Str.
40, 40885 Ratingen (DE). DREJA, Michael; Gut
Vellbrüggen 10, 41469 Neuss (DE). SCHMIEDEL,
Peter; Am Dammsteg 44, 40591 Düsseldorf (DE).
NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Str. 185, 40591
Düsseldorf (DE). KESSLER, Arnd; Schellberg 17, 40789
Monheim am Rhein (DE). MÜLLER-KIRSCHBAUM,
Thomas; Spichernstr. 24, 42699 Solingen (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: IMPROVED WASHING METHOD I

(54) Bezeichnung : VERBESSERTES WASCHVERFAHREN I

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous detergent solution in a device for cleaning soiled textile substrates, said solution containing a plurality of water-insoluble solid particles which consist of organic polymer material and carry polyalkoxy groups on their surface.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen.



WO 2017/102421 A1

Verbessertes Waschverfahren I

Die vorliegende Erfindung betrifft den Einsatz von bestimmtem festem teilchenförmigem Reinigungsmaterial in Waschverfahren zum Waschen von textilen Substraten.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2007/128962 A1 ist ein Verfahren zum Reinigen von verschmutzten Substraten, insbesondere Textilien und Kleidungsstücken, bekannt, bei dem man das angefeuchtete Substrat in Abwesenheit organischer Lösungsmittel mit Teilchen aus polymerem Material behandelt. Die Polymerteilchen können mit Tensid umhüllt sein, das sich unter Anwendungsbedingungen von den Teilchen löst, auf das zu reinigende Substrat aufzieht und dadurch das Reinigungsergebnis insgesamt verbessert.

Gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 2011/128680 A2 können zu derartigen in einer Waschmaschine enthaltenen Kombinationen aus Polymerteilchen und angefeuchtetem Substrat verschiedene Komponenten eines Waschmittels zu verschiedenen Zeiten zudosiert werden, und die Polymerteilchen, die bei ihrem Einsatz zur Reinigung verschmutzter Substrate selbst anschmutzen, können durch Behandeln mit einer Waschmittelzusammensetzung gereinigt werden; gemäß WO 2011/128676 A1 können die verschiedenen Waschmittelkomponenten aus einer Kartusche in die Waschmaschine gelangen, wobei in der internationalen Patentanmeldung WO 2013/152065 spezifische Mengenbereiche für einzelne Waschmittelinhaltsstoffe angegeben sind.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2012/056252 A2 ist bekannt, dass die Polymerteilchen im Wesentlichen zylindrisch oder sphärisch geformt sein können, ihr mittleres Schüttgewicht im Bereich von $0,5 \text{ g/cm}^3$ bis $2,5 \text{ g/cm}^3$ und ihr mittleres Volumen im Bereich von 5 mm^3 bis 275 mm^3 liegen kann, und sie im Gewichtsverhältnis von 0,1:1 bis 10:1 auf das zu reinigende Substrat in Waschmaschinen mit Füllkapazitäten im Bereich von 5 l bis 50 l eingesetzt werden können.

Die internationale Patentanmeldung WO 2013/132225 A1 betrifft das Wiedereinführen benutzter Polymerpartikel in das Reinigungsverfahren nach ihrer Behandlung mit aus einer Kartusche dosiertem Waschmittel.

Die internationale Patentanmeldung WO 2013/132223 A1 offenbart, dass die Polymerpartikel antimikrobiellen Wirkstoff enthalten können.

Gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 2014/006424 können die Polymerpartikel Reinigungswirkstoffe in auf der Partikeloberfläche immobilisierter Form aufweisen. Als Reinigungswirkstoffe kommen dort Tenside, Enzyme, Oxidationsmittel und Bleichmittel in Frage. Diese können durch Ausbilden von ionischen Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder kovalenten Bindungen an die Oberfläche der Polymerpartikel immobilisiert werden, wobei sich zwischen den Reinigungswirkstoffen und der Partikeloberfläche auch aus Verbindungswirkstoffen wie Glutaraldehyd stammende Verbindungsgruppen befinden können.

Übliche 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 unterschiedlichen Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, deren Anwesenheit die Waschkraft von Tensiden verstärkt, ohne dass sie in der Regel selbst ein tensidisches Verhalten aufweisen müssen. Derartige Substanzen werden oft als Waschkraftverstärker oder im Fall einer besonders ausgeprägten Wirkung gegenüber öl- oder fettbasierten Anschmutzungen als „Fatbooster“ bezeichnet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Verbesserung der Waschleistung bei Anwesenheit einer Vielzahl von Polymerteilchen, insbesondere bei der Entfernung von Flecken von textilen Substraten mit öl- und/oder fetthaltigen, proteinhaltigen und/oder fruchthaltigen Anschmutzungen.

Gegenstand der Erfindung in einer ersten Ausführungsform ist eine wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen.

Die Erfindung umfasst weiterhin ein Verfahren zum Entfernen von Anschmutzungen von textilen Substraten, bei dem eine wasserhaltige Waschflotte, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen, zum Einsatz kommt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen, zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten durch Inkontaktbringen der Teilchen mit dem textilen Substrat in Gegenwart von Wasser.

Die erfindungsgemäße Waschflotte kann manuell oder bevorzugt maschinell, zum Beispiel mit Hilfe einer Waschmaschine, erhalten werden. Dabei ist es gewünschtenfalls möglich, ein festes oder flüssiges Waschmittel vorher, gleichzeitig oder nach dem Einsatz mit den wasserunlöslichen festen Teilchen anzuwenden. Insbesondere bei der gleichzeitigen Anwendung beträgt die Konzentration eines derartigen Waschmittels in dem flüssigen Anteil der erfindungsgemäßen Waschflotte vorzugsweise 1 mg/l bis 500 mg/l, insbesondere 5 mg/l bis 100 mg/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.

Durch die Anwesenheit der Polyalkoxygruppen an der Oberfläche der wasserunlöslichen Teilchen wird die Affinität der Teilchen zu Wasser erhöht, was zu einer verbesserten Wasseraufnahme und, falls Tensid anwesend ist, zu einer besseren Wechselwirkung mit Tensiden führt, und insgesamt eine bessere Reinigungsleistung, insbesondere gegenüber öl- und/oder fetthaltigen, proteinhaltigen und/oder fruchthaltigen Anschmutzungen, bewirkt. Als weiterer Vorteil ist zu werten, dass die Teilchen eine geringere Neigung zu mikrobiellem Befall zeigen.

Die wasserunlöslichen festen Teilchen können eine beliebige Vielzahl unterschiedlicher Polymere umfassen. Insbesondere bevorzugt werden Polyalkane wie Polyethylen und Polypropylen, Polyester, Polyurethane und/oder Polyamide einschließlich deren Copolymere. Bevorzugt werden Polyamid-enthaltende Teilchen und insbesondere Teilchen aus Polyamid, ganz besonders Teilchen aus Nylon, am meisten bevorzugt in der Form von Nylon-Chips. 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 mittleren 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. Derartige wasserunlösliche feste Teilchen bilden gleichsam das Trägermaterial für die an der Oberfläche befindlichen Polyalkoxygruppen.

Erfindungswesentlich ist, dass die wasserunlöslichen Teilchen an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen. Dies kann erreicht werden durch Umsetzung der vorstehend beschriebenen Polymereteilchen mit polyalkoxygruppen-tragenden Agenzien. Bevorzugte Polyalkoxygruppen sind aus polymerisiertem Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen aufgebaut. Derartige Polyalkylenglykole können als solche oder in Form ihrer monofunktionellen Derivate, zum Beispiel der Monoglycidylether, ihrer homo-difunktionellen Derivate, zum Beispiel der Diglycidylether, oder ihrer hetero-difunktionellen Derivate, zum Beispiel der α -Glycidyl- ω -Alkylether, mit den wasserunlöslichen Teilchen umgesetzt werden. Die Umsetzung von Polyamiden mit Digly-

cidylethern ist beispielsweise in Journal of Membrane Science 367 (2011), 273-287 beschrieben. Auch ist beispielsweise die Umsetzung von mit ethylenisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Säure-, Amid- oder Anhydridgruppen gebildeten festen Teilchen mit Polyalkylenglykolen oder Polyalkylenglykol-monoalkylethern möglich. Bevorzugt ist, die festen Teilchen mit solchen Mengen an Polyalkylenglykol oder Polyalkylenglykolderivat umzusetzen, dass sich $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bis $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, insbesondere $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bis $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Polyalkoxygruppen an der Teilchenoberfläche befinden. Die an der Oberfläche befindliche Polyalkoxygruppe kann endständig eine Hydroxygruppe aufweisen, oder die Polyalkoxygruppen oder zumindest ein Teil der Polyalkoxygruppen können Alkyl-Endgruppen aufweisen, wobei Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen sowie deren Mischungen bevorzugte Alkyl-Endgruppen sind. Wie vorstehend ausgeführt sind die Polyalkoxygruppen, beispielsweise über Glycidyleinheiten oder über Esterbindungen, chemisch an die Teilchenoberfläche gebunden. Vorzugsweise liegt dabei das Molekulargewicht einer Polyalkoxygruppe, insbesondere einer Polyethoxygruppe, im Bereich von 200 g/mol bis 100 000 g/mol, insbesondere von 1000 g/mol bis 30 000 g/mol.

Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserunlöslichen festen Teilchen beziehungsweise Partikel oder Formkörper sind vorzugsweise von einer solchen Form und Größe, die eine gute Fließfähigkeit und engen Kontakt mit dem zu reinigenden Gut 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 Gewicht in dem Bereich von 20 mg bis 50 mg, vorzugsweise von 30 mg bis 40 mg haben, oder dass zumindest das zahlenmittlere Durchschnittsgewicht der Teilchen in diesen Bereichen liegt. Im Falle der am meisten bevorzugten zylindrisch geformten Teilchen beträgt der bevorzugte Teilchendurchmesser 1,5 mm bis 6,0 mm, besonders bevorzugt 2,0 mm bis 5,0 mm, am meisten bevorzugt 2,5 mm bis 4,5 mm, während die Länge der zylindrischen Teilchen bevorzugt im Bereich von 2,0 mm bis 6,0 mm, besonders bevorzugt 3,0 mm bis 5,0 mm und am meisten bevorzugt im Bereich von 4,0 mm liegt.

Vorzugsweise vor der erfindungsgemäßen Behandlung mit den wasserunlöslichen Teilchen wird das zu reinigende Gut durch Benetzen mit Wasser befeuchtet, um eine zusätzliche Verbesserung für die Waschflotte bereitzustellen und dadurch eine Verbesserung der Transporteigenschaften des Waschguts und der Teilchen innerhalb des Systems zu ermöglichen, so dass die Entfernung von Verschmutzungen und Flecken erleichtert wird. Am bequemsten kann durch Kontakt mit Leitungswasser benetzt werden. Vorzugsweise wird die Benetzungsbehandlung so durchgeführt, dass man ein Gewichtsverhältnis von Waschgut zu Wasser im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 5 erreicht; mehr bevorzugt liegt das Gewichtsverhältnis im Bereich von 1 : 0,2 bis 1 : 2, wobei besonders günstige Ergebnisse mit Verhältnissen wie 1 : 0,2, 1:1 und 1:2 erzielt werden. Jedoch können in einigen Fällen erfolgreiche Ergebnisse mit einem Gewichtsverhältnisse von bis zu 1 : 50 erreicht werden, obwohl solche Verhältnisse im Hinblick auf die erhebliche Mengen an Abwasser, die erzeugt werden, nicht bevorzugt sind.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung und dem Verfahren gemäß diesem Aspekt der Erfindung, das als interstitielles Verfahren zwischen Reinigen und Scheuern angesehen werden kann, wird ein Gewichtsverhältnis von Waschgut zu wasserunlöslichen festen Teilchen vorzugsweise 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, das heißt nach 24-stündiger Lagerung bei 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65%, bestimmt.

Die Teilchen weisen nach ihrem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren oder zur erfindungsgemäßen Verwendung die erfindungswesentliche Oberflächenmodifizierung noch auf; sie können zufriedenstellend erneut eingesetzt werden, obwohl eine gewisse Verschlechterung in der Leistung im allgemeinen nach drei oder mehr Einsätzen 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 Inkontaktbringen der Teilchen beispielsweise in einem separaten Spülgang, gegebenenfalls durch Zusatz von Reinigungsmitteln, die auch von aggressiver Natur sein können. Die Temperatur des Regenerierungsschrittes ist zumindest dann unabhängig von der Waschtemperatur, wenn das Waschgut vor der Regenerierung der Teilchen entnommen wird.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist eine Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten umfassend eine Vielzahl wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen, und ein Reservoir zur Aufnahme der Teilchen innerhalb oder außerhalb der Vorrichtung.

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 einen Zugang zu einer zylindrischen Trommel, die drehbar in einer weiteren, stationären, Trommel gelagert ist, auf, während die drehbar gelagerte Zylindertrommel vertikal innerhalb des Gehäuses angebracht ist. Folglich wird eine Frontladeeinrichtung bevorzugt. Alternativ kann die zylindrische Trommel vertikal innerhalb des Gehäuses angebracht sein und die Zugriffseinrichtung sich in der Oberseite der Vorrichtung befinden, wobei die drehbare Trommel ebenfalls über eine Zugriffsvorrichtung verfügen muss.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist geeignet, um einen Kontakt der Teilchen mit dem verschmutzten Substrat bereitzustellen. Idealerweise sollten die 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 inner-

halb der Waschmaschine befindet, die Teilchen zur Regenerierung beinhaltet und geeignet ist, den Fluss der Teilchen innerhalb der Waschmaschine zu steuern.

Patentansprüche:

1. Wässrige Waschflotte in einer Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen.
2. Verfahren zum Entfernen von Anschmutzungen von textilen Substraten, bei dem eine wasserhaltige Waschflotte, enthaltend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen, zum Einsatz kommt.
3. Verwendung einer Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen, zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten durch Inkontaktbringen der Teilchen mit dem textilen Substrat in Gegenwart von Wasser.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass 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 liegt.
5. Vorrichtung zur Reinigung von verschmutzten textilen Substraten umfassend eine Vielzahl von wasserunlöslichen festen Teilchen aus organischem polymeren Material, die an ihrer Oberfläche Polyalkoxygruppen tragen, und ein Reservoir zur Aufnahme der Teilchen innerhalb oder außerhalb der Vorrichtung.
6. Waschflotte, Verfahren, Verwendung oder Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen Polyalkane, Polyester, Polyurethane und/oder Polyamide einschließlich deren Copolymere enthalten.
7. Waschflotte, Verfahren, Verwendung oder Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen in Form von Kugeln, Würfeln und/oder Zylindern vorliegen.
8. Waschflotte, Verfahren, Verwendung oder Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserunlöslichen festen Teilchen jeweils ein Gewicht im Bereich von 20 mg bis 50 mg aufweisen.

9. Waschflotte, Verfahren, Verwendung oder Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyalkoxygruppen aus polymerisiertem Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen aufgebaut sind und endständig eine Hydroxygruppe aufweisen oder zumindest ein Teil der Polyalkoxygruppen Alkyl-Endgruppen aufweist.
10. Waschflotte, Verfahren, Verwendung oder Vorrichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sich $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bis $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, insbesondere $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ bis $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Polyalkoxygruppen an der Teilchenoberfläche befinden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/37 C11D17/00 C11D11/00 D06F35/00
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 D06F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/006424 A1 (XEROS LTD [GB]) 9 January 2014 (2014-01-09) cited in the application claims examples 4,5,6,8,10,11,13 page 9, paragraph 50 -----	1-4,6-10
X	WO 2011/128676 A1 (RECKITT & COLMAN OVERSEAS [GB]; BOLTON PHILIP [IT]; DI BONO GIUSEPPE []) 20 October 2011 (2011-10-20) cited in the application claims -----	5-10
X	WO 2011/064581 A1 (XEROS LTD [GB]; JENKINS STEPHEN DEREK [GB]; WESTWATER WILLIAM GEORGE []) 3 June 2011 (2011-06-03) claims figures ----- -/-	5-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2017

Date of mailing of the international search report

28/02/2017

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

Neys, Patricia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/079840

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98/28339 A1 (ALLIED COLLOIDS LTD [GB]) 2 July 1998 (1998-07-02) claims examples page 20, line 10 - page 21, line 16 page 9, line 21 - page 11, line 19 -----	1-4,6-10
A	VAN WAGNER E M ET AL: "Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER BV, NL, vol. 367, no. 1-2, 1 February 2011 (2011-02-01), pages 273-287, XP027554335, ISSN: 0376-7388 [retrieved on 2010-12-09] cited in the application the whole document -----	1-4,6-10
A	HOWARD C. HAAS ET AL: "Hydroxyethyl nylon, a new flexible superpolyamide derivative", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER SYMPOSIA., vol. 15, no. 80, 1 February 1955 (1955-02-01), pages 427-446, XP055346078, US ISSN: 0022-3832, DOI: 10.1002/pol.1955.120158010 the whole document -----	1-4,6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014006424	A1	09-01-2014	CA 2878162 A1 09-01-2014
		CN 104662142 A 27-05-2015	
		EP 2870227 A1 13-05-2015	
		HK 1206777 A1 15-01-2016	
		KR 20150036455 A 07-04-2015	
		US 2015152357 A1 04-06-2015	
		WO 2014006424 A1 09-01-2014	
WO 2011128676	A1	20-10-2011	AU 2011239763 A1 08-11-2012
		AU 2011239767 A1 01-11-2012	
		BR 112012026137 A2 28-06-2016	
		CA 2795874 A1 20-10-2011	
		CA 2795897 A1 20-10-2011	
		CN 102933761 A 13-02-2013	
		CN 103003485 A 27-03-2013	
		EP 2558635 A1 20-02-2013	
		EP 2558636 A2 20-02-2013	
		EP 2677075 A1 25-12-2013	
		ES 2558946 T3 09-02-2016	
		JP 5770264 B2 26-08-2015	
		JP 2013527780 A 04-07-2013	
		JP 2013529260 A 18-07-2013	
		JP 2015145003 A 13-08-2015	
		KR 20130043103 A 29-04-2013	
		KR 20130043108 A 29-04-2013	
		MX 337414 B 02-03-2016	
		NZ 602922 A 20-12-2013	
		RU 2012143838 A 20-05-2014	
		RU 2012147808 A 20-05-2014	
		US 2013061404 A1 14-03-2013	
		US 2013117942 A1 16-05-2013	
		WO 2011128676 A1 20-10-2011	
		WO 2011128680 A2 20-10-2011	
		ZA 201207619 B 26-06-2013	
WO 2011064581	A1	03-06-2011	BR 112012012400 A2 12-04-2016
		CN 102713043 A 03-10-2012	
		EP 2504478 A1 03-10-2012	
		JP 5753184 B2 22-07-2015	
		JP 2013511370 A 04-04-2013	
		KR 20120117991 A 25-10-2012	
		US 2012284931 A1 15-11-2012	
		WO 2011064581 A1 03-06-2011	
WO 9828339	A1	02-07-1998	AT 213001 T 15-02-2002
		AU 729041 B2 25-01-2001	
		AU 730956 B2 22-03-2001	
		AU 5331998 A 17-07-1998	
		BR 9713619 A 11-04-2000	
		BR 9713634 A 11-04-2000	
		CA 2275792 A1 02-07-1998	
		CA 2277136 A1 02-07-1998	
		CA 2277143 A1 02-07-1998	
		DE 69710367 D1 21-03-2002	
		DE 69710367 T2 17-10-2002	
		DK 0950070 T3 13-05-2002	
		EP 0950070 A1 20-10-1999	
		EP 0950087 A1 20-10-1999	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		EP 0950088 A1	20-10-1999
		ES 2170969 T3	16-08-2002
		ES 2350721 T3	26-01-2011
		ID 21962 A	19-08-1999
		ID 27689 A	19-04-2001
		JP 4509225 B2	21-07-2010
		JP 2001507058 A	29-05-2001
		JP 2001507059 A	29-05-2001
		JP 2001507384 A	05-06-2001
		PT 950070 E	28-06-2002
		US 6024943 A	15-02-2000
		US 6194375 B1	27-02-2001
		US 6329057 B1	11-12-2001
		WO 9828339 A1	02-07-1998
		WO 9828396 A1	02-07-1998
		WO 9828398 A1	02-07-1998
		ZA 9711578 B	23-06-1999
		ZA 9711582 B	23-06-1999
		ZA 9711589 B	23-06-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/37 C11D17/00 C11D11/00 D06F35/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D D06F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/006424 A1 (XEROS LTD [GB]) 9. Januar 2014 (2014-01-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Beispiele 4,5,6,8,10,11,13 Seite 9, Absatz 50 -----	1-4,6-10
X	WO 2011/128676 A1 (RECKITT & COLMAN OVERSEAS [GB]; BOLTON PHILIP [IT]; DI BONO GIUSEPPE []) 20. Oktober 2011 (2011-10-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche -----	5-10
X	WO 2011/064581 A1 (XEROS LTD [GB]; JENKINS STEPHEN DEREK [GB]; WESTWATER WILLIAM GEORGE []) 3. Juni 2011 (2011-06-03) Ansprüche Abbildungen -----	5-10
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Februar 2017		28/02/2017
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 Neys, Patricia

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98/28339 A1 (ALLIED COLLOIDS LTD [GB]) 2. Juli 1998 (1998-07-02) Ansprüche Beispiele Seite 20, Zeile 10 - Seite 21, Zeile 16 Seite 9, Zeile 21 - Seite 11, Zeile 19 -----	1-4,6-10
A	VAN WAGNER E M ET AL: "Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER BV, NL, Bd. 367, Nr. 1-2, 1. Februar 2011 (2011-02-01), Seiten 273-287, XP027554335, ISSN: 0376-7388 [gefunden am 2010-12-09] in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-4,6-10
A	HOWARD C. HAAS ET AL: "Hydroxyethyl nylon, a new flexible superpolyamide derivative", JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER SYMPOSIA., Bd. 15, Nr. 80, 1. Februar 1955 (1955-02-01), Seiten 427-446, XP055346078, US ISSN: 0022-3832, DOI: 10.1002/pol.1955.120158010 das ganze Dokument -----	1-4,6-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079840

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014006424 A1	09-01-2014	CA 2878162 A1	09-01-2014
		CN 104662142 A	27-05-2015
		EP 2870227 A1	13-05-2015
		HK 1206777 A1	15-01-2016
		KR 20150036455 A	07-04-2015
		US 2015152357 A1	04-06-2015
		WO 2014006424 A1	09-01-2014

WO 2011128676 A1	20-10-2011	AU 2011239763 A1	08-11-2012
		AU 2011239767 A1	01-11-2012
		BR 112012026137 A2	28-06-2016
		CA 2795874 A1	20-10-2011
		CA 2795897 A1	20-10-2011
		CN 102933761 A	13-02-2013
		CN 103003485 A	27-03-2013
		EP 2558635 A1	20-02-2013
		EP 2558636 A2	20-02-2013
		EP 2677075 A1	25-12-2013
		ES 2558946 T3	09-02-2016
		JP 5770264 B2	26-08-2015
		JP 2013527780 A	04-07-2013
		JP 2013529260 A	18-07-2013
		JP 2015145003 A	13-08-2015
		KR 20130043103 A	29-04-2013
		KR 20130043108 A	29-04-2013
		MX 337414 B	02-03-2016
		NZ 602922 A	20-12-2013
		RU 2012143838 A	20-05-2014
		RU 2012147808 A	20-05-2014
		US 2013061404 A1	14-03-2013
		US 2013117942 A1	16-05-2013
		WO 2011128676 A1	20-10-2011
		WO 2011128680 A2	20-10-2011
		ZA 201207619 B	26-06-2013

WO 2011064581 A1	03-06-2011	BR 112012012400 A2	12-04-2016
		CN 102713043 A	03-10-2012
		EP 2504478 A1	03-10-2012
		JP 5753184 B2	22-07-2015
		JP 2013511370 A	04-04-2013
		KR 20120117991 A	25-10-2012
		US 2012284931 A1	15-11-2012
		WO 2011064581 A1	03-06-2011

WO 9828339 A1	02-07-1998	AT 213001 T	15-02-2002
		AU 729041 B2	25-01-2001
		AU 730956 B2	22-03-2001
		AU 5331998 A	17-07-1998
		BR 9713619 A	11-04-2000
		BR 9713634 A	11-04-2000
		CA 2275792 A1	02-07-1998
		CA 2277136 A1	02-07-1998
		CA 2277143 A1	02-07-1998
		DE 69710367 D1	21-03-2002
		DE 69710367 T2	17-10-2002
		DK 0950070 T3	13-05-2002
		EP 0950070 A1	20-10-1999
		EP 0950087 A1	20-10-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079840

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		EP 0950088 A1	20-10-1999
		ES 2170969 T3	16-08-2002
		ES 2350721 T3	26-01-2011
		ID 21962 A	19-08-1999
		ID 27689 A	19-04-2001
		JP 4509225 B2	21-07-2010
		JP 2001507058 A	29-05-2001
		JP 2001507059 A	29-05-2001
		JP 2001507384 A	05-06-2001
		PT 950070 E	28-06-2002
		US 6024943 A	15-02-2000
		US 6194375 B1	27-02-2001
		US 6329057 B1	11-12-2001
		WO 9828339 A1	02-07-1998
		WO 9828396 A1	02-07-1998
		WO 9828398 A1	02-07-1998
		ZA 9711578 B	23-06-1999
		ZA 9711582 B	23-06-1999
		ZA 9711589 B	23-06-1999
