

(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
7. September 2012 (07.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/117024 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/00 (2006.01) *D06M 15/356* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) *D06M 15/61* (2006.01)
C11D 3/12 (2006.01) *A61K 8/81* (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) *A61K 8/36* (2006.01)
C11D 1/04 (2006.01) *A61K 8/25* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/053449

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Februar 2012 (29.02.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11156428.2 1. März 2011 (01.03.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANG, Frank-Peter**
[DE/DE]; Im Höhlchen 1, 65795 Hattersheim (DE).

(74) Anwalt: **LINDNER, Anton**; BASF Schweiz AG, - IP
Department -, P.O. Box, CH-4002 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
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, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYMERS INHIBITING DYE TRANSFER AND HAVING IMPROVED STORAGE STABILITY AND
PROCESSABILITY FOR DETERGENTS AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung : FARBÜBERTRAGUNGSINHIBIEREND WIRKENDE POLYMERE MIT VERBESSERTER
LAGERSTABILITÄT UND VERARBEITBARKEIT FÜR WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to polymers inhibiting dye transfer in powder, pellet, and granular form, having greater storage
stability and improved processability, and to the use thereof in detergents, cleaning agents, and textile aids and in further
applications in cosmetics.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere in Pulver-, Pellet- und
Granulatform, mit höherer Lagerstabilität und verbesserter Verarbeitbarkeit und deren Anwendung in Wasch- und
Reinigungsmitteln, in Textilhilfsmitteln, sowie weiteren Anwendungen in Kosmetika.



WO 2012/117024 A1

Farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere mit verbesserter Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit für Wasch- und Reinigungsmittel

5

Die Erfindung betrifft farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere in Pulver-, Pellet- und Granulatform, mit höherer Lagerstabilität und verbesserter Verarbeitbarkeit und deren Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, in Textilhilfsmitteln, sowie weiteren Anwendungen in Kosmetika.

10

Farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere sind seit vielen Jahren ein wichtiger Bestandteil moderner Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien. Ihre Aufgabe ist es, Farbstoffe, die während des Waschens bunter Textilien ausbluten, zu binden und so deren Redeposition auf gleichzeitig mit gewaschenen weißen oder andersfarbigen Textilien zu verhindern und diese so

15

vor Verfärbungen zu schützen. Das Problem des Ausblutens textiler Färbungen stellt sich besonders bei intensiv gefärbten Textilien und hier insbesondere bei der Verwendung von Direkt- oder Substantivfarbstoffen. Aber auch bei der Verwendung anderer Farbstoffklassen, wie Reaktivfarbstoffen, kann es zum Ausbluten kommen, wenn z. B. aus Kostengründen nach dem Färbeprozess keine adäquate Nachbehandlung des Textils (Nachwaschen, Anwendung von Farb-

20

fixiermitteln) erfolgt.

Heute werden farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere in allen Waschmitteltypen eingesetzt wie z. B. in Colorwaschmitteln, Vollwaschmitteln, Feinwaschmitteln, Spezialwaschmitteln für schwarze Textilien, Waschmitteln für Jeans und in Wollwaschmitteln. Die Einsatzkon-

25

zentration liegt allgemein zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-%, besonders zwischen 0,2 und 1 Gew.-%

und insbesondere zwischen 0,3 und 0,7 Gew.-% farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer bezogen auf das Waschmittel. Die Waschmittel, in denen die farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere eingesetzt werden, können in fester Form, z. B. als Pulver, Granulate, Pellets, Tabletten, Waschstücke (Bar soaps), in halbfester Form, z. B. als Gele oder Pasten, sowie
5 in flüssiger Form vorliegen.

Bei den farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymeren handelt es sich um Homo- oder Copolymere auf der Basis vinyllischer, stickstoffhaltiger, vorzugsweise heterocyclischer Monomere, wie z. B. N-Vinyl-pyrrolidon, N-Vinyl-imidazol, N-Vinyl-caprolactam und 4-Vinyl-pyridin. Bestimmte Monomere, wie z. B. das 4-Vinyl-Pyridin, können auch in derivatisierter Form in den
10 Homo- oder Copolymeren vorliegen, z. B. als N-Carboxymethyl-betain, als N-Sulfopropyl-betain oder als N-Oxid. Weitere Monomere, die zur Synthese farbübertragungsinhibierend wirkender Polymere eingesetzt werden können sind z. B. N-Vinylpyridin, Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Vinyl-formamid, N-Vinyl-acetamid, Vinylamin, Allylamin, Acrylamid und N-substituierte
15 Acrylamide. Zusätzlich zu den vinyllischen stickstoffhaltigen Monomeren können weitere stickstofffreie Co-Monomere zum Einsatz kommen, um sekundäre Eigenschaften, wie z. B. die Formulierbarkeit in flüssigen Waschmittel-Zubereitungen zu verbessern.

Neben der Verwendung der oben genannten farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere
20 in Wasch- und Reinigungsmitteln, in denen sie aufgrund ihrer Fähigkeit, die aus Textilien ausblutenden Farbstoffe zu komplexieren, eingesetzt werden, finden derartige auf stickstoffhaltigen Monomeren basierende Polymere außerdem noch Anwendung in anderen Einsatzgebieten. So werden z. B. Polyvinylpyrrolidon und Copolymere des Vinylpyrrolidons mit anderen Monomeren wie Vinylimidazol, Vinylacetat oder Diallyldimethylammoniumchlorid in der Kosmetikindustrie zur

Formulierung von Haarspray und Haarstylingprodukten verwendet. Unter anderem wird Polydimethyldiallylammoniumchlorid in Haarspülungen wegen seiner konditionierenden Wirkung und der Verbesserung der Kämmbarkeit eingesetzt.

- 5 Zur Verwendung der farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere in Wasch- und Reinigungsmitteln, wie auch in anderen Anwendungsgebieten, werden diese als wässrige Lösung oder in fester Form, als Pulver oder Granulate angeboten.

- Wässrige Lösungen der farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere haben den Nachteil,
10 dass Sie nur mit relativ geringen Wirkstoffgehalten herstellbar sind, was die Transportkosten zum Kunden erhöht. Ferner benötigen sie zur Lagerhaltung beheizbare Tanks und entsprechende Systeme, um sie dem Produktions- bzw. Verarbeitungsprozess zuzuführen, wie z. B. Pumpen, Rohrleitungen und Düsen zum Aufsprühen auf z. B. die Waschpulvermatrix, was einen nicht unerheblichen technischen Aufwand darstellt.

15

- Die handelsüblich verfügbaren pulver-, pellet- und granulatförmigen farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere haben wiederum den Nachteil, dass sie stark hygroskopisch sind. Dies erschwert ihre Handhabung in der Produktion, besonders in klimatischen Zonen mit höherer Luftfeuchte, erheblich. Deshalb müssen oft kontrollierte klimatische Bedingungen geschaffen werden, was ebenfalls mit einem erheblichen technischen Aufwand einhergeht. Auch
20 müssen angebrochene Gebinde wieder sorgfältig verschlossen werden, was bei Säcken oder Big Bag ein Problem darstellen kann. Unabhängig von ihrer Hygroskopizität zeigen insbesondere die pulverförmigen farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere, bedingt durch hohe Kohäsionskräfte zwischen den Partikeln, auch ein sehr schlechtes Fliessverhalten, welches die

Förderung und exakte Dosierung erheblich erschwert. Schließlich besitzen die Produkte eine schlechte Lagerstabilität bei der mechanischen Einwirkung von Druck, der z. B. bei Stapelung von Big Bags auf die verpackten Produkte wirkt und der zu einem Verbacken führt.

- 5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein System bereitzustellen, in dem farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere in der Form von Pulvern, Granulaten oder Pellets vorliegen, diese über eine gute physikalische Stabilität verfügen und vom Anwender einfach zu lagern und zu verarbeiten sind.
- 10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dieses Ziel durch die Zugabe bestimmter feinteiliger Additive zu den in fester Form vorliegenden farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymeren erreicht werden kann. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mischung enthaltend farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer oder farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere, vorzugsweise pulver-, granulat- oder pelletförmig, und ein oder mehrere,
- 15 vorzugsweise feinteilige(s), Additiv(e). Dabei stellt eine Mischung bestehend aus einem farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymer in Pulver-, Pellet- und/oder Granulat-Form und einem feinteiligen Additiv eine besonders bevorzugte Ausführungsform dar. Im Folgenden wird diese besonders bevorzugte Ausführungsform beschrieben, - alle anderen Ausführungsformen, also mit mehreren Polymeren und/oder mehreren Additiven, sind aber ebenso durch weitere
- 20 Merkmale verbesserbar und entsprechend auch beschrieben.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer in fester Form vor, das heißt in der Form von Pulvern, Granulaten oder Pellets, in einer Menge von 90 bis 99,99 Gew.-% sowie 0,01 bis 10 Gew.-% eines feinteiligen Additivs, wobei die Gew.-%

% bezogen sind auf die Gesamtmenge der beiden Bestandteile. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Mischung aus farbübertragungsinhibierend wirkendem Polymer und feinteiligem Additiv. Im Sinne dieser Anmeldung haben pulverförmige Stoffe eine Teilchengröße von 1 µm bis 0,1 mm, granulatförmige Stoffe eine Teilchengröße von 0,1 mm bis 2 mm und pelletförmige Teilchen eine Teilchengröße von 2 mm bis 5 mm.

Das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer kann, wie zuvor beschrieben, auf der Basis stickstoffhaltiger, über Vinyl- oder Allylgruppen polymerisierbarer Monomere aufgebaut sein.

Beispiele hierfür sind N-Vinyl-pyrrolidon, N-Vinyl-imidazol, N-Vinyl-caprolactam, 4-Vinyl-pyridin,

10 N-Vinyl-pyridin, Diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid, N-vinyl-formamid, N-vinyl-acetamid, Vinylamin, Allylamin, Acrylamid, N-substituierte sowie N,N-substituierte Acrylamide. Die in den Homo- oder Copolymeren vorliegenden Stickstoffatome können auch in derivatisierter Form vorliegen. Die Derivatisierung erfolgt dabei vorzugsweise nach der Polymerisation und umfasst beispielsweise Quaternierungen, z. B. mit Methylchlorid, Benzylchlorid, Dimethylsulfat; Betainisierungen z. B. mit Chloressigsäure, Propansulton oder Oxidierungen z. B. mit Wasserstoffperoxid. Ein Beispiel hierfür ist Poly-(4-vinyl-Pyridin), welches nach Derivatisierung in Form des N-Carboxymethyl-betain, des N-Sulfopropyl-betain oder des N-Oxid als farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer zum Einsatz kommt.

In den Copolymeren können weitere stickstofffreie Monomere einpolymerisiert werden. Beispiele
20 le hierfür sind Vinylacetat (welches nach Polymerisation vollständig oder teilweise zur Vinylalkoholeinheit hydrolysiert werden kann); C2 – C24 Olefine, bevorzugt Ethylen, Propylen, Butylen; Diisobuten; Vinylbenzol (Styrol); Vinylchlorid; Acrylsäure sowie deren Ester mit aliphatischen, alicyclischen, aromatischen Alkoholen R-OH mit R = C1- bis C18-Alkyl, Benzyl-, Ethylphenyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-, bevorzugt mit Methanol, Ethanol oder Propanol), Polyethylenglycolen

(PEGs) und einseitig endverschlossenen Polyethylenglycolen (Methylpolyethylenglycole, MPEGs); Methacrylsäure, sowie deren Ester mit aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Alkoholen R-OH mit R = C1- bis C18-Alkyl, Benzyl-, Ethylphenyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-, bevorzugt mit Methanol, Ethanol oder Propanol), Polyethylenglycolen (PEGs) und einseitig
5 endverschlossenen Polyethylenglycolen (Methylpolyethylenglycole, MPEGs); Amide der Acrylsäure bzw. der Methacrylsäure mit primären oder sekundären Aminen, die über aliphatische (C1- bis C22-Alkyl-), alicyclische (z. B. Hexyl-) oder aromatische (z. B. Phenyl-, Benzyl-) Substituenten verfügen können; Vinylsulfonsäure; Allylsulfonsäure; 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure (AMPS).

10

Beispiele für farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere sind u. a. Polyvinylpyrrolidon (z. B. Sokalan® HP 50/ BASF, PVP-K-Typen®/ ISP), Vinylpyrrolidon-Vinylimidazol-Copolymer (z. B. Sokalan® HP 56/ BASF), Poly-(4-vinyl-pyridin-N-oxid) (z. B. Chromabond® S-403E / ISP), Poly-(4-vinyl-pyridin-N-carboxymethyl-betain (z. B. Chromabond® S 400/ ISP).

15

Weitere farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere sind Polymere mit Amino-, Halbamin- und Amino-Acetal-Strukturen wie in DE 44 13 720 beschrieben und Copolymere aus Vinylamidomonomeren und Vinylestermonomeren wie in EP 0 753 566 beschrieben.

20

Weiterhin können als farbübertragungsinhibierend wirkende Polymere auch polykationische Kondensate, die durch Umsetzung von Piperazin, 1-Alkylpiperazin, 1,4-Dialkylpiperazin, 1,4-Bis(3-aminopropyl)piperazin, 1-(2-aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazin, Imidazol, Alkylimidazol mit Alkylendihaliden, Epihalohydrin und/ oder Bisepoxiden erhalten werden kön-

nen und die folgend mit Alkylierungs-agentien quaterniert werden können, wie in EP 0 934 382 beschrieben, eingesetzt werden.

5 Polymere, die sich in den eingesetzten Monomeren oder in deren Verhältnis zueinander unterscheiden, können auch als Mischung in den erfindungsgemäßen Mischungen aus farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymeren und Additiv eingesetzt werden.

10 Geeignete Additive sind z. B. Fettsäuren, insbesondere C_{16} – C_{22} Fettsäuren, wie Talgfettsäure, Stearinsäure, Behensäure und deren Salze, vorzugsweise mit Erdalkaliionen, besonders bevorzugt mit Ca^{2+} und Mg^{2+} ; Fettalkohole; Cellulose; Wachse, z. B. Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse und Polyolefinwachse; Magnesiumoxid; Kaolin; Talkum, Tricalciumphosphat und Kieselsäuren.

15 Die vorgenannten Additive können dabei sowohl einzeln als auch in Mischung in der erfindungsgemäßen farbübertragungsinhibierend wirkende(s) Polymer(e) und Additiv(e) enthaltenen Mischung eingesetzt werden.

20 Zu den bevorzugten Additiven gehören die Ca^{2+} und Mg^{2+} - Salze von C_{16} – C_{22} Fettsäuren, insbesondere Ca-Stearat und Mg-Stearat. Besonders bevorzugte Additive sind synthetische, hochdisperse, pyrogene Kieselsäuren und synthetische, hochdisperse, Fällungskieselsäuren. Pyrogene Kieselsäuren werden durch Hochtemperaturflammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid in der Knallgasflamme erhalten. Fällungskieselsäuren werden nasschemisch aus Alkalisilikatlösungen durch Zusatz von Säuren erhalten. Dabei sind die pyrogenen Kieselsäuren wie die Fällungskieselsäuren nicht kristallin sondern von amorpher Struktur.

Beispiele für die pyrogenen Kieselsäuren sind die Aerosil-Marken® (Fa. Evonik), insbesondere Aerosil® 200 und für die Fällungskieselsäuren die Sipernat-Marken® (Fa. Evonik), insbesondere Sipernat® 320, Sipernat® 320 DS, Sipernat® 360, Sipernat® 500 LS, Sipernat® 2200, 5 Sipernat® 22, Sipernat® 22 S, Sipernat® 22 LS, Sipernat® 50, Sipernat® 50 S, Sipernat® C 600, Sipernat® C 630, Sipernat® 820 A und Sipernat® 880. In den erfindungsgemäßen Mischungen aus farbübertragungsinhibierend wirkendem Polymer und Additiv können sowohl die vorgenannten hydrophilen Kieselsäuren als auch hydrophob modifizierte Kieselsäuren eingesetzt werden. Hydrophobe Kieselsäuren sind beispielsweise Sipernat® D 10, Sipernat® D 17 10 und Aerosil® R 812 und R 972. Hydrophob modifizierte, hochdisperse, synthetische Fällungskieselsäuren und hydrophob modifizierte, hochdisperse, pyrogen hergestellte Kieselsäuren sind ganz besonders bevorzugte Additive.

Die hochdispersen, synthetischen Fällungskieselsäuren zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche von 30 – 500 m²/g, bevorzugt von 150 – 450 m²/g aus. Die hydrophob modifizierten Fällungskieselsäuren besitzen eine hohe spezifische Oberfläche von bevorzugt 75 – 125 15 m²/g. (Bestimmung gemäß der Areameter-Methode ISO 5794-1, Annex D). Die Stampfdichte liegt bei 50 – 300 g/L, bevorzugt bei 75 – 200 g/L und ganz besonders bevorzugt bei 90 – 150 g/L. (Bestimmung nach DIN ISO 787/11 nach Stampfen unter definierten Bedingungen).

20

Die hochdispersen pyrogenen Kieselsäuren haben bevorzugt spezifische Oberflächen von 100 – 400 m²/g und Teilchengrößen von 1 nm – 50 nm. Die Stampfdichte liegt bei ca. 50 – 150 g/L.

- Die beschriebenen synthetischen Kieselsäuren enthalten, im Gegensatz zu den in Waschmitteln eingesetzten Silikaten Metallionen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} oder Fe^{3+} in sehr geringen Mengen, also < 5 Gew.%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 2 Gew.% und besonders bevorzugt kleiner 1,5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen synthetischen Kieselsäure. Diese stellen keinen erforderlichen bzw. geeigneten Bestandteil der chemischen Verbindung sondern produktionstechnisch gegebene Verunreinigungen dar. So liegt z. B. der Na-Gehalt bestimmt als Na_2O (ISO 3262-18) bei < 1,5 Gew.%. Kristalline Silikate, Schichtsilikate und Zeolithe gehören nicht zu den bevorzugten Additiven.
- 5 Die erfindungsgemäßen Mischungen, enthaltend das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer, enthalten die genannten Additive in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%.
- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen erfolgt durch Mischen des als Pulver, Pellet oder Granulat vorliegenden farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymers mit dem feinteiligen Additiv.
- 15 Dabei liegt die übliche Partikelgröße des farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymers im Bereich 10 bis 2500 μm , vorzugsweise 20 bis 1500 μm , besonders bevorzugt von 50 bis 1000 μm und ganz besonders bevorzugt von 100 bis 700 μm .
- 20

Unter „feinteilig“ in Bezug auf das Additiv werden Teilchengrößen von 1 bis 500 μm verstanden.

Im Falle der hochdispersen pyrogenen Kieselsäuren haben die Additive bevorzugt eine Größe von 1 bis 50 nm. Im Falle der Fällungskieselsäuren haben die Additive bevorzugt eine Größe im Bereich von 1 bis 200 µm bevorzugt 5 bis 150 µm und besonders bevorzugt 8 bis 120 µm. Jeweils bestimmt durch Lichtstreuung gemäß ISO13320-1.

5

Der Mischvorgang kann dabei in den üblichen Mischaggregaten, wie z. B. Trommelmischer, V-Blender, Taumel- oder Turbula Mischer, Konus-Mischer (z. B. Nauta-Mischer), Pflugschar-Mischer (Lödige-Mischer, Eirich-Mischer) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Mischprozess in Mischern, die geringe Scherkräfte auf das Mischgut ausüben, wie z.

10 B. Taumelmischer, Konus-Mischer und
Pflugscharmischer.

Üblicherweise wird das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer vorgelegt, dann das Additiv zugegeben und anschließend gemischt. Um eine schonende Mischung zu gewährleisten

15 wird mit möglichst kurzen Mischzeiten gearbeitet. So ist z. B. für die Herstellung von 100 g der erfindungsgemäßen Mischung in einem Turbula-Mischer eine Mischzeit von 3 Minuten vollkommen ausreichend.

Wenn die farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymere in Pulverform über eine Sprüh-

20 trocknung hergestellt werden, dann wird das Additiv vorteilhaft separat von der wässrigen Lösung des Polymers, direkt in den Sprühturm eindosiert. Mögliche Stellen zur Zudosierung sind das obere Ende des Sprühtrockners, ein Dosieranschluss über ein Schauglas oder die Zudosierung über den Heissluftstrom. Gleiches gilt prinzipiell für eine Sprühgranulierung.

Ist eine Zudosierung des Additivs in den Sprühturm nicht möglich, so kann es in einem separaten Mischaggregat, wie zuvor beschrieben, zudosiert werden.

5 Sollte das dem farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymer zu zumischende Additiv nicht ausreichend feinteilig sein, so z. B. nur als durch Erhitzen geschmolzene und nach Abfüllen in Fässer erstarrte Ware verfügbar sein, wie dies z. B. bei Fettsäuren, Fettalkoholen oder Wachsen der Fall sein kann, so kann das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer zusammen mit dem Additiv vermahlen werden, wobei ebenfalls eine Durchmischung der Komponenten gewährleistet wird. Dazu eignen sich prinzipiell alle Mahlapparate, wie z. B. Prallmühlen und
10 Schneidmühlen.

Die Einsatzkonzentration der erfindungsgemäßen Mischung enthaltend farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer und Additiv in Wasch- und Reinigungsmitteln ist von der Konzentration des enthaltenen farbübertragungs-
15 inhibierend wirkenden Polymers abhängig. Bezogen auf das Polymer (ohne Additiv) liegt die Einsatzkonzentration im Waschmittel zwischen 0,1 und 2,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 0,7 Gew.-%.

Die Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, in denen die erfindungsgemäßen Mischungen
20 enthaltend farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer und Additiv eingesetzt werden können, sind bevorzugt feste Waschmittel, die als Pulver, Granulate, Pellets, Tabletten oder als Waschstücke („Bar Soaps“) vorliegen. Darüberhinaus können sie aber auch in Flüssigwaschmitteln, Waschgelen und Waschpasten eingearbeitet werden. Dies wird bevorzugt dann der Fall sein, wenn aufgrund langer Transportwege zum Verwender der Farbübertragungsinhibitor mög-

lichst hoch konzentriert und somit nicht als wässrige Lösung bezogen werden wird und auf dem Transportweg (z. B. mit dem Schiff) das Produkt vor einer Verbackung durch Feuchtigkeitsaufnahme besser geschützt werden soll.

- 5 Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäße Mischung enthaltend farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer und Additiv enthalten, können darüber hinaus weitere übliche Bestandteile enthalten. Diese werden im Folgenden beschrieben:

Anionische Tenside

10

Als anionische Tenside kommen bevorzugt Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylcarboxylate (Seifen) und Alkylphosphate in Betracht. Die vorliegenden Gegenionen sind Alkalimetallkationen, bevorzugt Natrium oder Kalium, Erdalkalimetallkationen, z.B. Calcium oder Magnesium, sowie Ammonium

- 15 NH_4^+ und substituierte Ammoniumverbindungen, wie z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen der vorgenannten Kationen daraus.

Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate können eine verzweigte oder lineare, ggf. mit einer Hydroxylgruppe substituierte Alkenyl- oder Alkylgruppe enthalten. Bevorzugt enthalten sind lineare

- 20 Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatomen.

Alkansulfonate sind großtechnisch in Form sekundärer Alkansulfonate verfügbar, bei denen die Sulfogruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom des Alkylrestes gebunden ist. Die Al-

kylgruppe kann prinzipiell gesättigt, ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare C₉ bis C₂₅ – Alkylreste, bevorzugt C₁₀ bis C₂₀ – Alkylreste und besonders bevorzugt C₁₃ bis C₁₇ – Alkylreste.

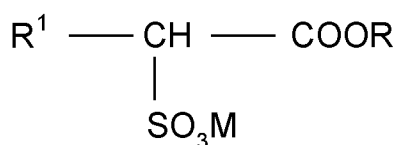
5

Olefinsulfonate werden durch Sulfonierung von C₈ bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₄ bis C₁₆-α-Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten. Bedingt durch das Herstellverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxy-alkansulfonaten und Alkan-disulfonaten enthalten.

10

Alkylestersulfonate leiten sich z. B. von linearen Estern von C₈ bis C₂₀-Carbonsäuren, also Fettsäuren, ab, die mit Schwefeltrioxid sulfoniert werden. Die Fettsäuren werden aus natürlichen Fetten, wie z.B. Talg, Kokosöl und Palmöl, erhalten oder können von synthetischer Natur sein. Für Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel (1) bevorzugt.

15



(1)

Dabei ist R¹ ein C₈ bis C₂₀-Alkylrest, bevorzugt C₁₀ bis C₁₆-Alkyl und R ein C₁ bis C₆-Alkylrest, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl- oder eine Isopropylgruppe. Besonders bevorzugt sind Methy-

20 lestersulfonate mit R¹ C₁₀ bis C₁₆-Alkyl.

Alkylsulfate sind Tenside der Formel ROSO_3M , worin R $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Alkyl und bevorzugt $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl ist. Bei M handelt es sich um ein Gegenion wie Eingangs für die Aniontenside beschrieben.

- 5 Alkylethersulfate haben die allgemeine Struktur $\text{RO(A)}_m \text{SO}_3\text{M}$, worin R ein $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Alkyl- und bevorzugt $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ Alkylrest darstellt.

A ist eine Alkoxyeinheit, bevorzugt Ethoxy- und m ein Wert von ca. 0,5 bis ca. 6, bevorzugt zwischen ca. 1 und ca. 3 ist und M ein Kation, wie z.B. Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation.

10

Alkylcarboxylate sind allgemein unter dem Namen „Seife“ bekannt. Seifen können auf Basis gesättigter oder ungesättigter, bevorzugt nativer, linearer C_8 bis C_{18} -Fettsäuren hergestellt sein.

15

Weitere anionische Tenside sind Salze von Acylaminocarbonsäuren, Acylsarcosinate, Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäure-chloriden mit Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren; sulfonierte Polycarboxylsäuren, Alkyl- und Alkenylglycerinsulfate wie Oleylglycerin-sulfate, Alkylphenothersulfate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate

20

(besonders gesättigte und ungesättigte $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Diester), Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpoly-glycosiden und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$, worin R C_8 bis C_{22} -Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein Kation ist.

Nichtionische Tenside

Nach dem Typ der hydrophoben und der hydrophilen Basis unterscheidet man:

- 5 Kondensationsprodukte von Alkoholen mit Ethylenoxid. Die Alkohole haben eine C₈ bis C₂₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine C₁₀ bis C₁₈-Alkylgruppe, die linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein kann. Diese werden mit ca. 1 mol bis ca. 25 mol, bevorzugt mit ca. 3 mol bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol kondensiert. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Typs sind die Lutensol –Marken (BASF), die Empilan-Typen (Hunts-
- 10 man) und die Genapol-Marken (Clariant).

- Kondensationsprodukte von Alkoholen mit Ethylenoxid und einem weiteren Alkylenoxid. Diese können nach dem Schema R-O-EO-AO oder R-O-AO-EO aufgebaut sein, wobei R eine primäre oder sekundäre, verzweigte oder lineare C₈ bis C₂₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine C₁₀ bis C₁₈-
- 15 Alkylgruppe sein kann, EO für Ethylenoxid steht und es sich bei AO um ein Alkylenoxid, bevorzugt Propylenoxid, Butylenoxid oder Pentylenoxid handelt. Bekannte Produkte sind die Plurafac LF-Marken (BASF).

Kondensationsprodukte aus Polypropylenglykol mit Ethylenoxid.

- 20 Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid an diesen hydrophoben Teil führt zu amphiphilen Verbindungen. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produktklasse sind die Pluronic®-Marken der BASF und die Genapol® PF-Marken der Clariant GmbH.

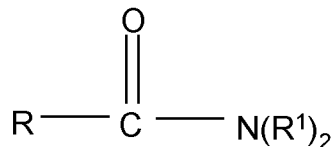
Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt aus Propylenoxid und Ethylendiamin.

Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendiamin und Propylenoxid und weist im Allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000

- 5 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die Tetronic®-Marken (BASF) und die Genapol® PN-Marken (Clariant).

10 Fettsäureamide

Fettsäureamide besitzen die allgemeine Formel



worin R ein Alkylrest mit 7 bis 21, bevorzugt 9 bis 17 Kohlenstoffatomen ist.

- 15 Die beiden Alkylreste R¹ können gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder (C₂H₄O)_xH sein, wobei x von 1 bis 3 variiert. Bevorzugt sind C₈-C₂₀-Amide als Monoethanolamide, Diethanolamide und Di-isopropanolamide.

Semipolare nichtionische Tenside

- 20 Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, mit mindestens einem C₈ bis C₁₈ – Alkylrest, bevorzugt einem C₁₀ bis C₁₄ – Alkylrest, der der Verbindung den amphiphilen Charakter ver-

leiht. □evorzugt werden in Wasch- und Reinigungs-mitteln C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-dihydroxyethyl-aminoxide eingesetzt.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäure-
 5 polyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-
 Atomen im Fettalkylrest, und Fettsäure-N-alkylglucamide,

Zwitterionische Tenside

Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidbe-
 10 taine, Aminopropionate, Aminoglycinate und amphotere Imidazolinium-Verbindungen. Beson-
 ders bevorzugt sind N-Alkyl-N,N-dimethyl-N-carboxymethylbetaine, sowie N-(Alkyl-amidopropyl-
)-N,N-dimethyl-N-carboxymethylbetaine, sowie Alkyldipolyethoxybetaine, jeweils mit einem line-
 aren oder verzweigten Alkylrest von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlen-
 stoffatomen und besonders bevorzugt mit ca. 12 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen.

15

Kationische Tenside

Dies sind substituierte oder unsubstituierte geradkettige oder verzweigte quartäre Ammonium-
 salze vom Typ R¹N(CH₃)₃⁺ X⁻, R¹R²N(CH₃)₂⁺ X⁻, R¹R²R³N(CH₃)⁺ X⁻ oder R¹R²R³R⁴N⁺ X⁻. Die Res-
 te R¹, R², R³ und R⁴ können vorzugsweise unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit
 20 einer Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, insbesondere zwischen 10 und 18 C-Atomen,
 Hydroxyalkyl mit ca. 1 bis ca. 4 C-Atomen, Phenyl, C₂- bis C₁₈-Alkenyl, C₇- bis C₂₄-Aralkyl,
 (C₂H₄O)_xH, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 bedeutet, ein oder mehrere Estergruppen enthaltende
 Alkylreste oder cyclische quartäre Ammoniumsalze sein. X ist ein geeignetes Anion.

Gerüststoffe (Builder)

Diese Gerüststoffe können mit Gewichtsanteilen von etwa 5 % bis etwa 80 % in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammonium-salze von Polyphosphaten wie etwa Triphosphate, Pyrophosphate, glasartige polymere Metaphosphate, Orthophosphate, Phosphonaten, Silikaten, Carbonaten einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonaten, Sulfaten und Aluminosilikaten.

Aluminosilikatgerüststoffe sind für die vorliegende Erfindung bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Zeolithe mit der Formel $\text{Na}_z[(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, das Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet. Diese Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein, und können natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Verfahren für die Herstellung von Ionentauschern auf Aluminosilikatbasis werden beschrieben in US-3,985,669 und US-4,605,509. Besonders bevorzugt sind synthetische, kristalline Aluminosilikate, wie Zeolith A, Zeolith P(B) und Zeolith X.

Alkalimetallsilikate, insbesondere diejenigen mit einem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1,6:1 und 3,2:1 sowie Schichtsilikate, beispielsweise Natriumschichtsilikate, wie beschrieben in US-4,664,839, z. B. SKS 6® (Clariant).

Bleichmittel

Die Waschmittel- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Zubereitungen von Farbübertragungsinhibitoren enthalten können ferner ein oder mehrere Bleichmittel enthalten, sowie

Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren und geeignete Stabilisatoren. Als Bleichmittel kommen Persalze wie Perborate (Perborat-monohydrat, Perborat-tetrahydrat) und Percarbonat zum Einsatz. Persalze werden in der Regel mit sogenannten Bleichaktivatoren, bevorzugt Tetraacetyl-
5 lethylendiamin, kombiniert. Die Bleichaktivatoren werden im Stand der Technik oft als organische Peroxysäure-Vorläufer bezeichnet, da sie durch Reaktion mit dem Persalz eine Persäure wie z. B. Peressigsäure freisetzen. Je nach der Stabilität der betreffenden Persäure, ihrem Aggregatzustand und der Waschmittelform kann diese auch direkt im Waschmittel eingesetzt werden. Beispiele für Peroxysäuren, die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugt sind, umfassen die Peroxydodecandisäure (DPDA), das Nonylamid der Peroxybernsteinsäure
10 (NAPSA), das Nonylamid der Peroxyadipinsäure (NAPAA) und Decyldiperoxybernsteinsäure (DDPSA), Nonanoyl-amidocaproyl-oxy-benzolsulfonsäure und Alkanoyloxybenzolsulfonsäuren wie die Nonanoyloxybenzol-sulfonsäure (NOBS) und die Lauroyloxybenzolsulfonsäure (LOBS). Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln Bleichsysteme auf Basis Perborat und/ oder Percarbonat mit dem Bleichaktivator Tetraacetyl-
15 lethylendiamin (TAED) eingesetzt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend far-
übertragungsinhibierend wirkende/s Polymer/e und Additiv(e) enthalten, können ferner die
üblichen Hilfsstoffe enthalten, die die Reinigungswirkung verstärken, zur Pflege des zu wa-
20 schenden Textils dienen oder die Gebrauchseigenschaften der Waschmittelzusammensetzung ändern. Geeignete Hilfsmittel umfassen z. B. Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen, Mannanasen, Glycosidasen, Enzymstabilisatoren, Schaumverstärker, Schaumbremsen, Anlauf- und/oder Korrosionsschutzmittel, Suspensionsmittel, Farbstoffe, Füllmittel, optische Aufheller, Desinfektionsmittel, Komplexbildner, Alkalien, hydrotrope Verbin-

dungen, Antioxidantien, Parfüme, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Vergrauungsinhibitoren, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher und Antistatika.

In kosmetischen Zubereitungen werden die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend farb-

- 5 bertragungsinhibierend wirkende/s Polymer/e und Additiv(e) z. B. mit den folgenden anderen Bestandteilen formuliert, wobei anwendungstechnisch primär andere Eigenschaften der Polymere, wie z. B. Filmbildung und Klebekraft (Haarsprays) oder Verbesserung der Kämmbarkeit (Haarspülungen) im Vordergrund stehen: Beispielhaft seien genannt: PEG-40 Hydriertes Castor-Öl, PEG/PPG-18/18 Dimethicon, Polyquaternium-46, Panthenol, Acrylat/C10-
- 10 30AlkylacrylatCrossPolymer, PEG-25 PABA, Propylen-Glycol, PEG-12 Dimethicon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat (VP/VA)-Copolymer, Dimethylether, Decylglucosid, Natriumlaurylsulfat, Na-lauryl ethersulfat, Cocamidopropylbetain, Zitronensäure, Laureth-3, Natriumchlorid, Polysorbat 20, PEG-150 Distaerat, Phytantriol, Climbazol, EDTA und Parfum.

15 Beispiele

Beispiel 1

- Es wurden Mischungen aus Sokalan® HP 50 (= PVP Pulver) mit einem Zusatz von jeweils 2 Gew.-%, 3 Gew.-% und 5 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäure Sipernat® D 17
- 20 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 3 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 38 °C / 78 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und über 4 Wochen visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® HP 50 ohne Zusatz der Kieselsäure eingelagert.

Tabelle 1: Lagertest von Sokalan® HP 50 (= PVP Pulver) ohne und mit Zusatz von Sipernat®

D 17. Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® HP 50	Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % relative Luftfeuchte							
	0 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	7 Tage	2 Wo.	3 Wo.	4 Wo
a) kein Additiv	Sehr schlecht rieself. Plv.	Ober- fläche pastös und klebrig	homoge- ne trübe, pastöse Masse	klare, hellgelbe, klebrige Masse	klare, hellgel- be, kleb- rige Masse	Lager- test been- det	----	----
b) mit 2,0% Sipernat® D 17	gut riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähi- ges Pulver	riesel- fähi- ges Pulver	riesel- fähi- ges Pulver
c) mit 3,0% Sipernat® D 17	gut riesel- fähiges Pulver	gut riesel- fähiges Pulver	gut riesel- fähiges Pulver	gut riesel- fähiges Pulver	gut rie- sel- fähiges Pulver	gut riesel- fähi- ges Pulver	gut riesel- fähi- ges Pulver	gut riesel- fähi- ges Pulver
d) mit 5,0% Sipernat® D	sehr gut riesel-	sehr gut	sehr gut riesel-	sehr gut riesel-	sehr gut riesel-	sehr gut	sehr gut	sehr gut

17	fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	fähiges Pulver	fähiges Pulver	fähiges Pulver	riesel- fähi- ges Pulver	riesel- fähi- ges Pulver	riesel- fähi- ges Pulver
----	-------------------	------------------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-----------------------------------	-----------------------------------	-----------------------------------

Sokalan® HP 50 ist ohne den Zusatz des Additivs ein schlecht rieselfähiges Pulver, das bei 38 °C / 78 % rF bereits nach 8 Stunden zerfließt. Mit Zusatz von bereits 2 % des Additivs wird die

- 5 Rieselfähigkeit deutlich verbessert und das Produkt ist noch nach 4 Wochen stabil (bei Abbruch der Lagerung noch unverändert rieselfähig).

Beispiel 2

Es wurden Mischungen aus Sokalan® HP 56 (= PVPVI Granulat) mit einem Zusatz von jeweils

- 10 2 Gew.-%, 3 Gew.-% und 5 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäure Sipernat® D 17 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 3 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 38°C / 78% relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® HP 56 ohne
- 15 Zusatz der Kieselsäure eingelagert.

Tabelle 2: Lagertest von Sokalan® HP 56 ohne und mit Zusatz von Sipernat® D 17. Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan®	Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % relativer Luftfeuchte
----------	---

HP 56								
	0 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	7 Tage	2 Wo.	3 Wo.	4 Wo.
a) kein Additiv	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Granulat beginnt zu verkleben	Gelb-beige Homogene Masse	Gelb-beiger, klarer Film	Lager-test be- endet	---	---	---
b) mit 2,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat
c) mit 3,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat
d) mit 5,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig.	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig.	Sehr gut rieselfähig.	Sehr gut rieselfähig. Granulat

24

		Granu- lat				Gra- nulat	Granu- lat	
--	--	---------------	--	--	--	---------------	---------------	--

Sokalan® HP 56 ist ohne den Zusatz des Additivs ein sehr gut rieselfähiges Granulat, das aber bei 38 °C / 78 % rF bereits nach 24 Stunden zerfließt. Mit dem Zusatz von bereits 2 % des Additivs zeigt das Granulat eine signifikant verbesserte Lagerstabilität von über 4 Wochen (bei

5 Abbruch der Lagerung noch unverändert).

Beispiel 3

Es wurden Mischungen aus Sokalan® HP 50 (= PVP Pulver) mit einem Zusatz von 2 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäure Sipernat D 10 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 3 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 38 °C / 78 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und über 4 Wochen visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® HP 50 ohne Zusatz der Kieselsäure eingelagert.

Tabelle 3: Lagertest von Sokalan® HP 50 (= PVP Pulver) ohne und mit Zusatz von Sipernat® D 10. Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® HP 50	Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % relative Luftfeuchte
-------------------	--

25

	0 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	7 Tage	2 Wo.	3 Wo.	4 Wo
a) kein Additiv	Sehr schlecht rieself. Plv.	Oberflä- che pastös und klebrig	homoge- ne trübe, pastöse Masse	klare, hellgel- be, klebrige Masse	klare, hellgelbe, klebrige Masse	Lager- test be- endet	----	----
b) mit 2,0% Sipernat® D 10	gut riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver	riesel- fähiges Pulver

Beispiel 4

Es wurden Mischungen aus Sokalan® HP 56 (= PVPVI Granulat) mit einem Zusatz von 2 Gew.-

- 5 % der hydrophob modifizierten Kieselsäure Sipernat D 10 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 3 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 38 °C / 78 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® HP 56 ohne Zusatz der Kieselsäure eingela-
- 10 gert.

Tabelle 4: Lagertest von Sokalan® HP 56 ohne und mit Zusatz von Sipernat D 10. Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® HP 56	Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % relativer Luftfeuchte							
	0 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	7 Tage	2 Wo.	3 Wo.	4 Wo.
a) kein Additiv	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Granulat beginnt zu verkleben	Gelb-beige Homogene Masse	Gelb-beiger, klarer Film	Lager-test beendet	---	---	---
b) mit 2,0 % Sipernat® D 10	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Sehr gut rieselfähig. Granulat

Beispiel 5

Es wurden Mischungen aus Sokalan® HP 56 (= PVPVI Granulat) mit einem Zusatz von 1 Gew.-

- 5 % Magnesiumstearat hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 3 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 33°C / 65% relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® HP 56 ohne Zusatz von Magnesiumstearat eingelagert.

10

Tabelle 5: Lagertest von Sokalan® HP 56 ohne und mit Zusatz von Magnesiumstearat. Visuelle Beurteilung bei 33°C / 65% rel. Luftfeuchte.

Sokalan® HP 56	Visuelle Beurteilung bei 33°C /65% relativer Luftfeuchte				
	0 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	7 Tage
a) kein Additiv	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Granulat beginnt zu verkleben	Gelb-beige Homogene Masse	Gelb-beiger, klarer Film	----
b) mit 1,0% Mg-Stearat	Sehr gut rieselfähig. Granulat	Gut rieselfähig. Granulat	Gut rieselfähig. Granulat	Gut rieselfähig. Granulat, aber gelbe Verfärbung	Gut rieselfähig. Granulat, aber gelbe Verfärbung

Beispiel 6

- 5 Es wurde die Rieselfähigkeit von Sokalan® HP 50 mit einem Zusatz von 2 % Sipernat® D 17 mit Hilfe von 6 Glasauslaufgefäßen mit jeweils verschiedenen Auslauföffnungs-durchmessern untersucht. Dazu wurden die Gefäße jeweils mit der gleichen Menge des Produktes gefüllt, die Auslauföffnung freigegeben und visuell die Rieselfähigkeit beurteilt. Als Referenz wurde Sokalan® HP 50 ohne Zusatz des Additivs untersucht.

10

Tabelle 6: Rieselfähigkeit von Sokalan® HP 50 ohne und mit Zusatz von 2 % Sipernat® D 17

Sokalan® HP 50	Beurteilung der Rieselfähigkeit					
Glasauslaufgefäß Nr.	1	2	3	4	5	6
Auslauföffnung (mm)	2,5	5	8	12	18	24
a) kein Additiv	Nicht rieselfähig	Nicht rieselfähig	Nicht rieselfähig	Nicht rieselfähig	Nicht rieselfähig	Nicht rieselfähig
b) mit 2,0% Sipernat® D 17	Rieselfähig, Gefäß ist entleert	Riesel- fähig, Gefäß ist entleert	Riesel- fähig, Gefäß ist entleert	Riesel- fähig, Gefäß ist entleert	Riesel- fähig, Gefäß ist entleert	Riesel- fähig, Gefäß ist entleert

Verzeichnis der verwendeten Handelsnamen:

Sokalan® HP 50 (BASF) Polyvinylpyrrolidon, MM = 40.000 g/mol, 96%-iges

5 Pulver

Sokalan® HP 56 (BASF) Copolymer Basis Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol,
MM = 70.000 g/ mol, 97 %-iges Granulat

Sipernat® D 10 (Evonik) Hydrophob modifizierte Fällungskieselsäure

10

Sipernat® D 17 (Evonik) Hydrophob modifizierte Fällungskieselsäure

Patentansprüche:

- 5
- 1.) Mischung enthaltend farbübertragungsinhibierend wirkendes Polymer und Additiv.
- 2.) Mischung nach Anspruch 1, bei der das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer pulver-, granulat-, oder pelleförmig vorliegt.
- 10
- 3.) Mischung nach Anspruch 1 oder 2, bei der das Additiv feinteilig ist.
- 15
- 4.) Mischung nach Anspruch 1 bis 3, bei der das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Homo- oder Copolymere von N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-caprolactam, 4-Vinyl-pyridin, 4-Vinyl-pyridin, Diallyldimethyl-ammonium-chlorid, N-vinyl-formamid, N-vinyl-acetamid, Vinylamin, Allylamin, Acrylamid und N-substituierten Acrylamiden und wobei die Stickstoffatome gegebenenfalls derivatisiert sind.
- 20
- 5.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer Polyvinylpyrrolidon, ein Vinylpyrrolidon-vinylimidazol-copolymer, Poly-(4-vinyl-pyridin-N-oxid) oder Poly-(-4-vinyl-pyridin-N-carboxymethyl-betain) ist.
- 25
- 6.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei der das farbübertragungsinhibierend wirkende Polymer ein polykationisches Kondensat ist, welches durch Umsetzung aus mindestens einem der Agenzien Piperazin, 1-Alkylpiperazin, 1,4-Dialkylpiperazin, 1,4-Bis(3-aminopropyl)piperazin, 1-(2-aminoethyl)piperazin, 1-(2-Hydroxyalkyl)piperazin, Imidazol, Alkylimidazol mit mindestens einem zweiten Agens Alkylendihaliden, Epihalohydrin und/oder Bisepoxiden erhalten wird und welches gegebenenfalls mit Methylchlorid, Dimethylsulfat, Chloressigsäure, Propansulton oder mit Wasserstoffperoxid derivatisiert sein kann.
- 30
- 7.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bestehend aus 90,0%-99,99 Gew.% eines farbübertragungsinhibierend wirkenden Polymers und 0,01 %-10,0Gew.% eines Additivs.
- 35
- 8.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der das Additiv eine Kieselsäure mit einer spezifischen Oberflächen von 30-500 m²/g ist.
- 40

- 9.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei der das Additiv eine Kieselsäure mit einer Stampfdichte von 50-300 g/L ist.
- 5 10.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei der das Additiv das Ca^{2+} - oder Mg^{2+} - Salz einer C_{16} - C_{22} Fettsäure ist.
- 10 11.) Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 15 12.) Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Textilhilfsmitteln.
- 13.) Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D3/12 C11D3/20 C11D1/04 D06M15/356 D06M15/61 A61K8/81 A61K8/36 A61K8/25 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D D06M A61Q A61K		
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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 0 639 638 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22 February 1995 (1995-02-22) claims examples page 6, line 22 - page 7, line 15 page 9, line 58 - page 10, line 22 page 2, line 1 - line 5 -----	1-5,7-9, 11,12 8,9
X Y	WO 00/02984 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 20 January 2000 (2000-01-20) claims examples page 2, line 14 - page 8, line 12 ----- -/--	1-5,8,9, 11,12 8,9
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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 8 May 2012	Date of mailing of the international search report 24/05/2012	
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/EP2012/053449

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5 259 994 A (WELCH ROBERT G [US] ET AL) 9 November 1993 (1993-11-09) claims examples column 1, line 8 - line 40 column 2, line 36 - column 3, line 57 -----	1-5,8,9, 11,12 8,9
X Y	EP 0 677 580 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18 October 1995 (1995-10-18) the whole document -----	1-5,11, 12 8,9
X	DE 196 43 281 A1 (BASF AG [DE]) 23 April 1998 (1998-04-23) claims examples -----	1,3,6, 11,12
X	US 3 819 827 A (BERGER F ET AL) 25 June 1974 (1974-06-25) the whole document -----	1,3-5,8, 9,13
X	US 2008/233071 A1 (HENTRICH DIRK [DE] ET AL) 25 September 2008 (2008-09-25) claims examples page 1, paragraph 11 page 2, paragraph 22 - page 4, paragraph 42 -----	1,3-5,8, 9,13
X	US 2009/151087 A1 (MARIO MAUD [FR] ET AL) 18 June 2009 (2009-06-18) examples 2,3 -----	1,3-5, 10,13
X Y	WO 03/057815 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; KVITA PETR [CH]; MENGE ULLRICH [DE]; ROHWER H) 17 July 2003 (2003-07-17) claims examples page 1, paragraph 1 - page 9, paragraph 2 -----	1-3,7-9, 11,12 8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0639638	A1	22-02-1995	CA 2169770 A1 23-02-1995 CN 1133059 A 09-10-1996 EP 0639638 A1 22-02-1995 JP H09509436 A 22-09-1997 WO 9505449 A1 23-02-1995
WO 0002984	A1	20-01-2000	AR 019348 A1 13-02-2002 AU 5032499 A 01-02-2000 US 6274664 B1 14-08-2001 WO 0002984 A1 20-01-2000
US 5259994	A	09-11-1993	AU 4686293 A 03-03-1994 CA 2141822 A1 17-02-1994 CN 1101070 A 05-04-1995 DE 69315075 D1 11-12-1997 DE 69315075 T2 14-05-1998 EP 0652937 A1 17-05-1995 JP H07509525 A 19-10-1995 PH 29917 A 16-08-1996 US 5259994 A 09-11-1993 WO 9403567 A2 17-02-1994
EP 0677580	A1	18-10-1995	AT 227333 T 15-11-2002 CA 2187439 A1 26-10-1995 CN 1149885 A 14-05-1997 DE 69431652 D1 12-12-2002 DE 69431652 T2 18-09-2003 DK 677580 T3 25-11-2002 EP 0677580 A1 18-10-1995 ES 2183828 T3 01-04-2003 JP H09512051 A 02-12-1997 PT 677580 E 31-03-2003 WO 9528462 A1 26-10-1995
DE 19643281	A1	23-04-1998	AT 230010 T 15-01-2003 DE 19643281 A1 23-04-1998 EP 0934382 A1 11-08-1999 ES 2188915 T3 01-07-2003 JP 4294734 B2 15-07-2009 JP 2001503089 A 06-03-2001 US 6025322 A 15-02-2000 WO 9817762 A1 30-04-1998
US 3819827	A	25-06-1974	NONE
US 2008233071	A1	25-09-2008	DE 102005052585 A1 03-05-2007 EP 1942988 A1 16-07-2008 US 2008233071 A1 25-09-2008 WO 2007051511 A1 10-05-2007
US 2009151087	A1	18-06-2009	EP 2011474 A1 07-01-2009 US 2009151087 A1 18-06-2009
WO 03057815	A1	17-07-2003	AU 2002367419 A1 24-07-2003 BR 0215478 A 28-12-2004 CN 1612928 A 04-05-2005 EP 1472333 A1 03-11-2004 JP 4443929 B2 31-03-2010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053449

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		JP 2005514531 A	19-05-2005
		MX PA04006559 A	04-10-2004
		US 2005039266 A1	24-02-2005
		WO 03057815 A1	17-07-2003
		ZA 200404615 A	12-08-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053449

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	C11D3/00	C11D3/37	C11D3/12	C11D3/20
	D06M15/356	D06M15/61	A61K8/81	A61K8/36
ADD.				C11D1/04
				A61K8/25
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
C11D D06M A61Q A61K				
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, PAJ				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 639 638 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22. Februar 1995 (1995-02-22)			1-5,7-9, 11,12
Y	Ansprüche Beispiele Seite 6, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 15 Seite 9, Zeile 58 - Seite 10, Zeile 22 Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5 -----			8,9
X	WO 00/02984 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 20. Januar 2000 (2000-01-20)			1-5,8,9, 11,12
Y	Ansprüche Beispiele Seite 2, Zeile 14 - Seite 8, Zeile 12 ----- -/-			8,9
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" 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	
8. Mai 2012			24/05/2012	
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.
X	US 5 259 994 A (WELCH ROBERT G [US] ET AL) 9. November 1993 (1993-11-09)	1-5,8,9, 11,12
Y	Ansprüche Beispiele Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 40 Spalte 2, Zeile 36 - Spalte 3, Zeile 57 -----	8,9
X	EP 0 677 580 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 18. Oktober 1995 (1995-10-18)	1-5,11, 12
Y	das ganze Dokument -----	8,9
X	DE 196 43 281 A1 (BASF AG [DE]) 23. April 1998 (1998-04-23)	1,3,6, 11,12
	Ansprüche Beispiele -----	
X	US 3 819 827 A (BERGER F ET AL) 25. Juni 1974 (1974-06-25)	1,3-5,8, 9,13
	das ganze Dokument -----	
X	US 2008/233071 A1 (HENTRICH DIRK [DE] ET AL) 25. September 2008 (2008-09-25)	1,3-5,8, 9,13
	Ansprüche Beispiele Seite 1, Absatz 11 Seite 2, Absatz 22 - Seite 4, Absatz 42 -----	
X	US 2009/151087 A1 (MARIO MAUD [FR] ET AL) 18. Juni 2009 (2009-06-18)	1,3-5, 10,13
	Beispiele 2,3 -----	
X	WO 03/057815 A1 (CIBA SC HOLDING AG [CH]; KVITA PETR [CH]; MENGE ULLRICH [DE]; ROHWER H) 17. Juli 2003 (2003-07-17)	1-3,7-9, 11,12
Y	Ansprüche Beispiele Seite 1, Absatz 1 - Seite 9, Absatz 2 -----	8,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053449

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0639638	A1	22-02-1995	CA 2169770 A1 23-02-1995 CN 1133059 A 09-10-1996 EP 0639638 A1 22-02-1995 JP H09509436 A 22-09-1997 WO 9505449 A1 23-02-1995
WO 0002984	A1	20-01-2000	AR 019348 A1 13-02-2002 AU 5032499 A 01-02-2000 US 6274664 B1 14-08-2001 WO 0002984 A1 20-01-2000
US 5259994	A	09-11-1993	AU 4686293 A 03-03-1994 CA 2141822 A1 17-02-1994 CN 1101070 A 05-04-1995 DE 69315075 D1 11-12-1997 DE 69315075 T2 14-05-1998 EP 0652937 A1 17-05-1995 JP H07509525 A 19-10-1995 PH 29917 A 16-08-1996 US 5259994 A 09-11-1993 WO 9403567 A2 17-02-1994
EP 0677580	A1	18-10-1995	AT 227333 T 15-11-2002 CA 2187439 A1 26-10-1995 CN 1149885 A 14-05-1997 DE 69431652 D1 12-12-2002 DE 69431652 T2 18-09-2003 DK 677580 T3 25-11-2002 EP 0677580 A1 18-10-1995 ES 2183828 T3 01-04-2003 JP H09512051 A 02-12-1997 PT 677580 E 31-03-2003 WO 9528462 A1 26-10-1995
DE 19643281	A1	23-04-1998	AT 230010 T 15-01-2003 DE 19643281 A1 23-04-1998 EP 0934382 A1 11-08-1999 ES 2188915 T3 01-07-2003 JP 4294734 B2 15-07-2009 JP 2001503089 A 06-03-2001 US 6025322 A 15-02-2000 WO 9817762 A1 30-04-1998
US 3819827	A	25-06-1974	KEINE
US 2008233071	A1	25-09-2008	DE 102005052585 A1 03-05-2007 EP 1942988 A1 16-07-2008 US 2008233071 A1 25-09-2008 WO 2007051511 A1 10-05-2007
US 2009151087	A1	18-06-2009	EP 2011474 A1 07-01-2009 US 2009151087 A1 18-06-2009
WO 03057815	A1	17-07-2003	AU 2002367419 A1 24-07-2003 BR 0215478 A 28-12-2004 CN 1612928 A 04-05-2005 EP 1472333 A1 03-11-2004 JP 4443929 B2 31-03-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053449

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		JP 2005514531 A	19-05-2005
		MX PA04006559 A	04-10-2004
		US 2005039266 A1	24-02-2005
		WO 03057815 A1	17-07-2003
		ZA 200404615 A	12-08-2005
