

(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
3. Juni 2011 (03.06.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/063944 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 63/672 (2006.01) **CIID 3/37** (2006.01)
C08G 63/688 (2006.01)

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/007124

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2010 (24.11.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 056 127.7
27. November 2009 (27.11.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MORSCHHAEUSER, Roman** [DE/DE]; Jakob-Nickolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE). **DUECKER, Barbara** [DE/DE]; Am Fort Gonsenheim 61, 55122 Mainz (DE). **SCHOLZ, Hans Jürgen** [DE/DE]; In den Muehlgäerten 58, 63755 Alzenau (DE).

(74) Anwälte: **PACZKOWSKI, Marcus** et al.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SOIL-RELEASE POLYMERS HAVING A GREY-INHIBITING EFFECT AND HAVING HIGH STABILITY IN SOLUTION

(54) Bezeichnung : SOIL RELEASE POLYMERE MIT VERGRAUUNGSHINHIBIERENDER WIRKUNG UND HOHER LÖSUNGSSTABILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to polyesters, obtainable by means of polymerisation of the components including (a) one or more sulfo group-free aromatic dicarboxylic acids and/or salts thereof and/or anhydrides thereof and/or esters thereof, b) optionally one or more sulfo group-containing dicarboxylic acids, salts thereof and/or anhydrides thereof and/or esters thereof, c) 1,2-propylene glycol, d) ethylene glycol, e) one or more compounds of the formula (1) $R^1O(CHR^2CHR^3O)_nH$ (1), where R^1 is a linear or branched, saturated or unsaturated alkyl group having from 1 to 22 C atoms, R^2 and R^3 , independently of one another, are hydrogen or an alkyl group having from 1 to 4 carbon atoms, and N is an integer of from 1 to 50, f) optionally one or more compounds of the formula (2) $H-(OCH_2CH_2)_m-SO_3X$ (2), in which m is an integer from 1 to 10 and X is hydrogen or an alkali metal ion, and g) optionally one or more cross-linking polyfunctional compounds, provided that at least one of the components b) or f) is present, and provided further that the molar ratio of the components c) 1,2-propylene glycol to d) ethylene glycol is greater than or equal to 1.70.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyester, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten a) einer oder mehreren sulfogruppenfreien aromatischen Dicarbonsäuren und/ oder deren Salzen und/ oder deren Anhydriden und/oder deren Ester, b) optional einer oder mehreren sulfogruppenhaltigen Dicarbonsäuren, deren Salzen und/oder deren Anhydriden und/oder deren Ester, c) 1,2-Propylenglykol, d) Ethylenglykol, e) einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1) $R^1O(CHR^2CHR^3O)_nH$ (1) wobei R^1 für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen steht, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und N eine Zahl von 1 bis 50 ist, f) optional eine oder mehrere Verbindungen der Formel (2) $H-(OCH_2CH_2)_m-SO_3X$ (2), wobei m für eine Zahl 1 bis 10 und X für Wasserstoff oder ein Alkalimetallion steht, und g) optional ein oder mehrere vernetzend wirkende polyfunktionelle Verbindungen, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten b) oder f) vorhanden ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass das molare Verhältnis der Komponenten c) 1,2-Propylenglykol zu d) Ethylenglykol größer oder gleich 1,70 ist.

WO 2011/063944 A1

Soil Release Polymere mit vergrauungsinhibierender Wirkung und hoher Lösungsstabilität

- 5 Die Erfindung betrifft Soil Release Polymere (= SRP) in fester Form, die sich durch eine sehr gute Wasserlöslichkeit, eine hohe Hydrolysestabilität und eine ausgezeichnete Lösungsstabilität auszeichnen.

Der Einsatz von Polyestern in Waschmitteln zur Verbesserung der
10 Schmutzablösung von Textilien, zur Reduzierung der Wiederanschmutzung, zum Schutz der Fasern bei mechanischer Belastung und zum Ausrüsten der Gewebe mit einem Anti-Knittereffekt ist bekannt. Eine Vielzahl von Polyesterarten und deren Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln sind in der Patentliteratur beschrieben.

- 15 US 4,702,857 beansprucht Polyester aus Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol oder Mischungen daraus mit hohen Ethylenglykolanteilen, Polyethylenglykol mit mindestens 10 Glykoleinheiten, das an einem Ende mit einer kurzkettigen Alkylgruppe, insbesondere mit einer Methylgruppe verschlossen ist, einer
20 Dicarbonsäure bzw. -ester und optional Alkalosalzen von sulfonierten aromatischen Dicarbonsäuren.

In US 4,427,557 werden Polyester mit Molekulargewichten im Bereich von 2.000 bis 10.000 g/mol, hergestellt aus den Monomeren Ethylenglykol, Polyethylenglykol
25 mit Molekulargewichten von 200 bis 1.000 g/mol, aromatischen Dicarbonsäuren und Alkalosalzen von sulfonierten aromatischen Dicarbonsäuren und gegebenenfalls aus geringen Mengen an aliphatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und
30 1,4-Cyclohexandicarbonsäure beschrieben und deren Anti-Knittereffekt und soil release Wirkung auf Polyester-Gewebe oder auf Polyester-Baumwoll-Mischgewebe ausgelobt.

US 4,721,580 offenbart Polyester mit Terephthalat-Einheiten und sulfogruppenhaltigen Endgruppen, insbesondere sulfoethoxylierte Endgruppen $MO_3S(CH_2CH_2O)_n-H$ und lobt deren Verwendung in Waschmitteln und Weichspülmitteln aus.

5

US 4,968,451 beschreibt Polyester mit sulfogruppenhaltigen Endgruppen, erhalten durch Copolymerisation von (Meth)allylalkohol, Alkylenoxid, Aryldicarbonsäure und C₂-C₄-Glykol und anschließender Sulfonierung.

- 10 10 In US 5,691,298 werden Polyester als SRP mit verzweigtem Rückgrat aus Di- oder Polyhydroxysulfonat, Terephthalat- und 1,2-Oxyalkylenoxy-Einheiten mit nichtionischen oder anionischen Endgruppen beansprucht.

- 15 15 In US 5,415,807 wird dargelegt, dass Soil Release Polymere mit sulfonierten Polyethoxy/Propoxy-Endgruppen zur Kristallisation neigen, woraus eine Reduzierung der Soil Release Effekte resultiert.

- 20 20 EP 1 966 273 A1 und WO 2008/110318 A2 offenbaren SRP aus Terephthalsäure, Sulfoisophthalsäure und (Poly)alkylenglykolen, die ein molares Propylenglykol/Ethylenglykol-Verhältnis von kleiner als 1,7 haben.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, SRP bereitzustellen, die eine gute vergrauungsinhibierende Wirkung für Textilien zeigen, als Granulate in rieselfähiger Form dargeboten werden können, die sich in Wasser gut lösen, hydrolysebeständig sind und in gelöster Form auch bei längerer Lagerung weitgehend eine dünnflüssige Konsistenz behalten.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass nachstehende sulfogruppenhaltige Polyester mit einem bestimmten Propylenglykol/Ethylenglykol (PG/EG)-Verhältnis die erfindungsgemäße Aufgabe lösen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Polyester, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten, ausgewählt aus

a) einer oder mehreren sulfogruppenfreien aromatischen Dicarbonsäuren und/oder deren Salzen und/ oder deren Anhydriden und/oder deren Ester,

b) optional einer oder mehreren sulfogruppenhaltigen Dicarbonsäuren, deren

5 Salzen und/oder deren Anhydriden und/oder deren Ester,

c) 1,2-Propylenglykol,

d) Ethylenglykol,

10

e) einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1)



wobei

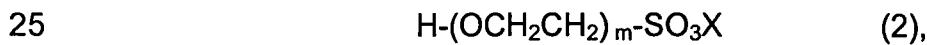
15 R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen steht, vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff und/oder

20 Methyl stehen und

n eine Zahl von 1 bis 50, bevorzugt 2 bis 10 ist,

f) optional eine oder mehrere Verbindungen der Formel (2)



wobei

m für eine Zahl 1 bis 10 und

X für Wasserstoff oder ein Alkalimetallion steht, und

30 g) optional ein oder mehrere vernetzend wirkende polyfunktionelle Verbindungen,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten b) oder f) vorhanden ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass das molare Verhältnis der Komponenten c) 1,2-Propylenglykol zu d) Ethylen glykol größer oder gleich 1,70 ist.

- 5 Zweckmäßigerweise beträgt das molare Verhältnis 1,2-Propylenglykol (PG) : Ethylen glykol (EG) 1,70 bis 10,0, bevorzugt, 1,9 bis 9,0, insbesondere 2,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 2,5 bis 7,0, ganz besonders bevorzugt 2,7 bis 5,0.

Bevorzugt sind Polyester, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten a) bis g) in folgenden Molverhältnissen, bezogen auf 1 Mol Komponente a), 0 bis 4 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 2 Mol, insbesondere 0,2 bis 1,5 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 1,1 Mol, Komponente b), 0,1 bis 4 Mol, vorzugsweise 0,5 bis 3 Mol, insbesondere 0,6 bis 2,5 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 1,5 Mol der Diol-Komponente c) + d), 15 0,1 bis 4 Mol, vorzugsweise 0,2 bis 2 Mol, insbesondere 0,3 bis 1,0 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 Mol, Komponente e), 0 bis 4 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 2 Mol, insbesondere 0,2 bis 1,0 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 Mol, Komponente f), 0 bis 0,2 Mol, vorzugsweise 0 bis 0,1 Mol, insbesondere 0 Mol, Komponente g), 20 mit den vorstehend genannten Maßgaben.

Weiterhin bevorzugt sind Polyester, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten a) bis g) in folgenden Molverhältnissen, bezogen auf 1 Mol Komponente a), 25 0,1 bis 2 Mol, insbesondere 0,2 bis 1,5 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 1,1 Mol, Komponente b), 0,5 bis 4 Mol, insbesondere 0,6 bis 3 Mol, ganz besonders bevorzugt 0,8 bis 2,5 Mol der Diol-Komponente c) + d), 0,1 bis 4 Mol, vorzugsweise 0,2 bis 2 Mol, insbesondere 0,3 bis 1,0 Mol, ganz 30 besonders bevorzugt 0,3 bis 0,8 Mol, Komponente e), 0 Mol Komponente f), 0 Mol Komponente g), mit den vorstehend genannten Maßgaben.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente a) sind Terephthalsäure, insbesondere C₁-C₄-Alkylester der Terephthalsäure, beispielsweise Terephthalsäuredimethylester, sowie Isophthalsäure und C₁-C₄-Alkylester der

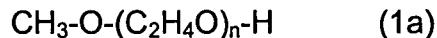
5 Isophthalsäure.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente b) sind 5-Sulfoisophthalsäure, insbesondere 5-Sulfoisophthalsäuredi(C₁-C₄)alkylester und deren Alkalimetallsalze, beispielsweise Alkalimetallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure und

10 5-Sulfo-isophthalsäure-dimethylester-Natriumsalz oder -Lithiumsalz.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente e) sind einseitig endverschlossene Polyalkylenglykole (Endstopfen), bevorzugt Poly[ethylen glykol-co-propylene glykol]-monomethylether mit mittleren Molekulargewichten von ca. 150 bis 2.000 g/mol,

15 besonders bevorzugt Polyethylenglykolmonomethylether der Formel (1a)



mit

n = 2 bis 10, bevorzugt mit n = 3 bis 5, insbesondere mit n = 4.

20

Bevorzugte Verbindungen der Komponente f) sind solche der Formel (2a)



wobei

25 m für eine Zahl von 1 bis 4, besonders bevorzugt 1 und 2, und
X für Wasserstoff, Natrium oder Kalium, steht.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente g) sind vernetzend wirkende polyfunktionelle Verbindungen mit 3 bis 6 zur Veresterungsreaktion befähigten 30 funktionellen Gruppen, beispielsweise Säure-, Alkohol-, Ester-, Anhydrid- oder Epoxygruppen. Dabei sind auch unterschiedliche Funktionalitäten in einem Molekül möglich. Als bevorzugte Beispiele können hierbei Zitronensäure,

Äpfelsäure, Weinsäure und Gallussäure, besonders bevorzugt
2,2-Dihydroxymethylpropionsäure benannt werden.

Weiterhin können mehrwertige Alkohole, wie Pentaerythrol, Glycerin, Sorbitol und
5 Trimethylolpropan eingesetzt werden.

Weiterhin bevorzugt sind mehrwertige aliphatische und aromatische
Carbonsäuren, wie Benzol-1,2,3-tricarbonsäure (Hemimellithsäure), Benzol-1,2,4-
tricarbonsäure (Trimellithsäure), besonders bevorzugt Benzol-1,3,5-tricarbonsäure
10 (Trimesithsäure).

Der Gewichtsanteil an Komponente g), bezogen auf die Gesamtmasse der
Polyester, beträgt bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis
5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0 bis 3 Gew.-%, ganz besonders
15 bevorzugt 0 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Polyester haben im Allgemeinen zahlenmittlere
Molekulargewichte im Bereich von 700 bis 50.000 g/mol, bevorzugt von 800 bis
25.000 g/mol, insbesondere 1.000 bis 15.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.200
20 bis 12.000 g/mol. Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird bestimmt mittels
Größenausschlusschromatographie in wässriger Lösung unter Verwendung einer
Kalibrierung mit Hilfe eng verteiltem Polyacrylsäure-Na-Salz Standard.

Alle Molekulargewichtsangaben in dieser Schrift beziehen sich auf das
25 zahlenmittlere Molekulargewicht.

Des Weiteren können die erfindungsgemäßen Polyester zusätzlich zu den oben
beschriebenen Komponenten a) bis g) Strukturelemente einer aliphatischen
Dicarbonsäure, bevorzugt 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, enthalten.
30

Der Gewichtsanteil der eingesetzten aliphatischen Dicarbonsäure kann 1 bis
15 %, bevorzugt 3 bis 10 %, besonders bevorzugt 5 bis 8 %, bezogen auf die
Gesamtmenge der eingesetzten Monomere, betragen.

Die Synthese der erfindungsgemäßen Polyester erfolgt nach an sich bekannten Verfahren durch Polykondensation der Komponenten a) bis g).

Zweckmäßigerweise werden die oben genannten Komponenten unter Zusatz

- 5 eines Katalysators zunächst bei Normaldruck auf Temperaturen von 160 bis ca. 220 °C unter Verwendung einer Inert-Atmosphäre erhitzt, vorzugsweise in Gegenwart eines Salzes einer C₁-C₃-Alkyl-Carbonsäure, insbesondere ein dehydratisiertes oder partiell hydratisiertes Natriumacetat CH₃COONa x (H₂O)_x, wobei x für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2,9 steht, und wobei dieses Salz in
 - 10 Gewichtsmengen von 0,5 bis 30 %, bevorzugt von 1 bis 15 %, besonders bevorzugt von 3 bis 8 %, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere und dem Salz der Carbonsäure eingesetzt wird. Dann werden die erforderlichen Molekulargewichte im Vakuum bei Temperaturen von 160 bis ca. 240 °C durch Abdestillieren überstöchiometrischer Mengen der eingesetzten
 - 15 Glykole aufgebaut. Für die Reaktion eignen sich die bekannten Umesterungs- und Kondensationskatalysatoren des Standes der Technik, wie beispielsweise Titantetraisopropylat, Dibutylzinnoxid, Alkali- oder Erdalkalimetallalkoholate oder Antimontrioxid/Calciumacetat.
-
- 20 Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyester ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation der Komponenten im Eintopfverfahren durchgeführt wird, wobei die Umesterungs- und Kondensationskatalysatoren vor dem Aufheizen zugegeben werden.

 - 25 Die Polyester fallen bei der Synthese als Schmelze an, die durch Abkühlen in einem kühlen Gasstrom, beispielsweise Luft- oder Stickstoffstrom oder bevorzugt durch Aufbringen auf eine Schuppenwalze oder auf ein Laufband bei 40 bis 80 °C, bevorzugt bei 45 bis 55 °C, zu Schuppen oder Flakes verfestigt wird. Dieses Grobgut wird zweckmäßig zu Pulver mit Partikelgrößen von 10 bis 150 µm
 - 30 vermahlen, woran sich ggf. eine Siebung zur Grobkornabtrennung anschließen kann.

Zur Vermahlung eignet sich eine Reihe von Mühlen, die vorzugsweise nach dem Prinzip der Prallzerkleinerung arbeiten. So sind z. B. Hammermühlen, Stiftmühlen oder Strahlmühlen denkbar, die ggf. mit einem integrierten Sichter zur Oberkornbegrenzung ausgerüstet sind. Die Mahlfeinheit des Pulvers lässt sich

- 5 dabei durch Variation typischer Betriebsparameter (Mühlendrehzahl, Durchsatz) problemlos z. B. von $d_{90,3} = 10 \mu\text{m}$ bis $d_{90,3} = 150 \mu\text{m}$ variieren.

Für eine Granulierung kommen mehrere Methoden in Betracht:

- In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Granulierung durch
- 10 Kompaktierung des gemahlenen Pulvers mit oder ohne Zugabe von weiteren Additiven. Die Kompaktierung des Pulvermaterials mit Partikelgrößen $d_{90,3} = 10$ bis $150 \mu\text{m}$ wird vorzugsweise auf Walzenkompaaktoren (z. B. von Fa. Hosokawa-Bepex, Alexanderwerk, Köppern) durchgeführt. Durch die Wahl des Walzenprofils lassen sich einerseits stückige Pellets oder Briketts und andererseits Presslinge erzeugen. Die Presslinge werden anschließend in einer Mühle auf Granulate mit der gewünschten Partikelgröße von ca. $100 - 1.600 \mu\text{m}$ zerkleinert.
- 15

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Granulierung ausgehend vom Mahlpulver definierter Feinheit mittels einer Aufbaugranulierung
- 20 im Mischer. Die Granulierung der Polyester, insbesondere die Granulierung der Polyester mit Additiven kann in üblichen, chargenweise oder kontinuierlich arbeitenden Mischvorrichtungen, die in der Regel mit rotierenden Mischorganen ausgerüstet sind, erfolgen. Als Mischer können moderat arbeitende Apparate wie z. B. Pflugscharmischer (Lödige KM-Typen, Drais K-T-Typen) aber auch
- 25 Intensivmischer (z. B. Eirich, Schugi, Lödige CB-Typen, Drais K-TT-Typen) zum Einsatz kommen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden Polyester und Additive gleichzeitig vermischt. Es sind jedoch auch mehrstufige Mischprozesse denkbar, bei denen die Polyester und Additive in verschiedenen Kombinationen einzeln oder zusammen mit weiteren Additiven in die Gesamtmaschung
- 30 eingetragen werden. Die Reihenfolge von Langsam- und Schnellmischer kann je nach Erfordernis vertauscht werden. Die Verweilzeiten in der Mischergranulierung betragen bevorzugt 0,5 s bis 20 min, besonders bevorzugt 2 s bis 10 min.

In einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Granulierung durch Formgranulierung. Dem gemahlenen Polyester-Pulver wird ein Additiv zugemischt, so dass die Mischung homogen als eine plastifizierbare Masse vorliegt. Der Mischschritt kann in den o. g. Mischapparaten erfolgen, aber auch Kneter oder

- 5 spezielle Extrudertypen (z. B. Extrud-o-mix® der Fa. Hosokawa-Bepex Corp.) sind denkbar. Die Granuliermasse wird anschließend mittels Werkzeugen durch die Düsenbohrungen einer Pressmatrize gepresst, so dass zylindrisch geformte Extrudate entstehen. Geeignete Apparate für den Extrusionsprozess sind vorzugsweise Ringkollerpressen (z. B. von Fa. Schläuter), oder Kollergänge (z. B. 10 von Fa. Amandus-Kahl), ggf. auch Extruder, ausgeführt als Einwellenmaschine (z. B. von Fa. Hosokawa-Bepex, Fuji-Paudal) oder bevorzugt als Doppel-schneckenextruder (z. B. von Fa. Händle). Die Wahl des Durchmessers der Düsenbohrung ist vom Einzelfall abhängig und liegt typischerweise im Bereich von 0,7 - 4 mm.

15

Als Additiv in Betracht kommen bevorzugt wasserfreie Produkte, wie Fettalkohole, C₈-C₃₁-Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Molen EO, C₈-C₃₁- Fettsäuren (z. B.: Laurin-, Myristin-, Stearinsäure), Dicarbonsäuren, beispielsweise Glutarsäure, Adipinsäure oder deren Anhydride, anionische oder nichtionische 20 Tenside, Wachse, Silikone, anionische und kationische Polymere, Homo-, Co- oder Ppropfcopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalosalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon; ein- oder mehrwertige Carbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit je 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze; sowie 25 Polyalkylenglykole. Als Polyalkylenglykole kommen Polyethylenglykole, 1,2-Polypropylenglykole sowie modifizierte Polyethylenglykole und Polypropylenglykole in Betracht. Zu den modifizierten Polyalkylenglykolen zählen insbesondere Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykolen oder Polypropylenglykolen mit einer relativen Molekülmasse zwischen 600 und 12.000 30 und insbesondere zwischen 1.000 und 4.000. Eine weitere Gruppe besteht aus Mono- und/oder Disuccinaten der Polyalkylenglykole, welche wiederum relative Molekülmassen zwischen 600 und 6.000, vorzugsweise zwischen 1.000 und 4.000

aufweisen. Ferner werden auch ethoxylierte Derivate wie Trimethylolpropan mit 5 bis 30 EO umfasst.

Die Additive können in Abhängigkeit von den chemischen Eigenschaften in fester

- 5 Form, als Schmelze oder als wässrige Lösungen eingesetzt werden.

Die Polyester-Granulate können 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer der genannten Additive, bevorzugt 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polyester-Granulat enthalten.

10

Die erfindungsgemäßen Polyester können auch als Mischung mit Hydrotropen aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate, Alkylsulfate, α -Olefinsulfonate dargeboten werden, wobei Alkylarylsulfonate und Arylsulfonate, insbesondere Cumol-, Toluol- und Xylo sulfonate und Mischungen daraus bevorzugt sind.

15

Sofern vorhanden, beträgt der Anteil an Hydrotropen zweckmäßigerweise von 0,1% bis 15 % Gewichtsprozent, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Polyester-Feststoff.

20 Die Polyester-Granulate sind rieselfähig und nicht klebrig und können in einfacher Weise auch in hohen Konzentrationen in Lösung gebracht werden und behalten in gelöster Form auch bei längerer Lagerung eine dünnflüssige Konsistenz bei. Der bei SRP häufig auftretende zeitabhängige Verdickungsprozess bei Lagerung bis hin zu gelartigen oder festen Konsistenzen unterbleibt weitestgehend oder tritt nur 25 in geringem Maße auf.

Darüber hinaus zeigen die SRP eine stark vergrauungsinhibierende Wirkung auf Textilien.

30 Die erfindungsgemäßen Polyester verleihen den Textilfasern signifikant verbesserte schmutzablösende Eigenschaften. Sie unterstützen das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile gegenüber öligen, fettigen oder Pigmentanschmutzungen wesentlich und verhindern das Ablagern von Partikeln aus der Waschflotte auf das Textil (Vergrauung).

Die erfindungsgemäßen Polyester sind charakterisiert durch eine Löslichkeit in Wasser mit einer deutschen Härte von 3° bei 20 °C von 10 bis 50 Gew.-%.

- 5 Der Vorteil dieser Polyester liegt darin, dass die Lösungen in Konzentrationen von 10 bis 50 Gew.-% bei der Lagerung bei 20 °C bis 45 °C über mehrere Monate hinweg Viskositäten im Bereich von 100 bis 8.000 mPas, bevorzugt 300 bis 5.000 mPas, aufweisen.
- 10 Die erfindungsgemäßen granulatförmigen Polyester lassen sich deshalb auch in einfacher Weise in flüssige Wasch- und Reinigungsmittel einarbeiten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyester in Wasch- und Reinigungsmitteln, in

- 15 Nachbehandlungsmitteln für die Wäsche, insbesondere in einem Weichspülmittel, in Textilpflegemitteln und Mitteln zur Ausrüstung von Textilien. Die Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, in denen die erfindungsgemäßen Polyester eingesetzt werden können, sind pulver-, granulat-, pasten-, gelförmig oder flüssig.
- 20 Beispiele hierfür sind Vollwaschmittel, Feinwaschmittel, Colorwaschmittel, Wollwaschmittel, Gardinenwaschmittel, Baukastenwaschmittel, Waschtabletten, bar soaps, Fleckensalze, Wäschestärken und -steifen, Bügelhilfen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind feste Wasch- und Reinigungsmittel,

- 25 enthaltend die oben beschriebenen festen Polyester.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind flüssige Wasch- und

Reinigungsmittel, enthaltend die oben beschriebenen festen Polyester.

- 30 Die erfindungsgemäßen Polyester zeichnen sich überraschender Weise auch durch ein hervorragendes Ablaufverhalten, insbesondere beim Spülen von Keramik und Glas aus. Beim Reinigen harter Oberflächen aus Stein, Keramik, Glas, Metall oder Kunststoff wird die Tendenz zu Kalkablagerungen, sowie die

Wiederanschmutzung der behandelten Oberfläche reduziert, das Anhaften von Schmutz erschwert und das erneute Reinigen der Oberflächen erleichtert.

Die erfindungsgemäßen Polyester können somit auch in

- 5 Haushaltsreinigungsmittel, beispielsweise Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel, Klarspülmittel, Teppichreinigungs- und Imprägniermittel, Reinigungs- und Pflegemittel für Böden und andere harte Oberfläche, z. B. aus Kunststoff, Keramik, Glas oder mit Nanoteilchen beschichteten Oberflächen eingearbeitet werden.
- 10 Beispiele für technische Reinigungsmittel sind Kunststoffreinigungs- und Pflegemittel, etwa für Gehäuse und Autoarmaturen, sowie Reinigungs- und Pflegemittel für lackierte Oberflächen wie etwa Autokarosserien.
- 15 Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten mindestens 0,01 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 bis 3 % Gew.-% der erfindungsgemäßen Polyester, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen.
- 20 Bevorzugt enthalten die flüssigen Wasch- und Reinigungsmittel die erfindungsgemäßen Polyester in Gewichtsmengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen.
- 25 Bevorzugt enthalten die festen Wasch- und Reinigungsmittel die erfindungsgemäßen Polyester in Gewichtsmengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die fertigen Mittel.
- 30 Die Formulierungen sind je nach ihrer vorgesehenen Anwendung in ihrer Zusammensetzung der Art der zu behandelnden oder zu waschenden Textilien oder der zu reinigenden Oberflächen anzupassen.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können gängige Inhaltsstoffe, wie Tenside, Emulgatoren, Gerüststoffe, Bleichkatalysatoren und -Aktivatoren, Sequestriermittel, Vergrauungsinhibitoren,

Farübertragungsinhibitoren, Farbfixiermittel, Enzyme, optische Aufheller und

- 5 weich machende Komponenten enthalten. Außerdem können Formulierungen oder Teile der Formulierung durch Farbstoffe und/oder Duftstoffe gezielt eingefärbt und/oder parfümiert werden.

10 Beispiele:

Polyester 1

In einem 1-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer,

Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 227,9 g (3 Mol) 1,2-Propandiol,

- 15 66,4 g (1,07 Mol) Ethylenglykol, 72,9 g (0,35 Mol) Tetraethylenglykolmethylether, 291,3 g (1,50 Mol) Terephthalsäuredimethylester und 148,1 g (0,5 Mol) 5-Sulfoisophthsäure-dimethylester-Na-Salz vorgelegt und das Reaktionsgemisch durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom werden anschließend 0,5 g Titanetraisopropylat und 0,3 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung

- 20 hinzugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 160 °C ca. 15 bis 20 Minuten erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt die Umesterung; das entstehende Methanol wird abdestilliert.

Während der Destillation wird die Temperatur innerhalb von 3 h auf 210 °C erhöht.

- 25 Anschließend wird auf 195 °C abgekühlt und innerhalb von 1 h der Druck auf 10 mbar reduziert. Während der dreistündigen Vakuumdestillation wird die Kondensation durch Abdestillation der überschüssigen Alkoholmenge vervollständigt. Für 5 Minuten wird das Vakuum auf 5 mbar reduziert, anschließend mit N₂ belüftet und die Schmelze auf Bleche ausgetragen.

30

Polyester 2

In einem 1-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer,

Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 210,6 g (2,77 Mol) 1,2-Propandiol,

60,5 g (0,98 Mol) Ethylenglykol, 145,8 g (0,7 Mol) Tetraethylenglykolmethylether, 291,3 g (1,50 Mol) Terephthalsäuredimethylester und 148,1 g (0,5 Mol)

5-Sulfoisophthalsäure-dimethylester-Na-Salz vorgelegt und das Reaktionsgemisch durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom werden anschließend 0,5 g

- 5 Titantetraisopropylat und 0,3 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 160 °C ca. 15 bis 20 Minuten erhitzt. Das weitere Vorgehen erfolgt wie in „Polyester 1“ beschrieben.

Polyester 3

- 10 In einem 1-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 182,6 g (2,40 Mol) 1,2-Propandiol, 84,5 g (1,36 Mol) Ethylenglykol, 145,8 g (0,7 Mol) Tetraethylenglykolmethylether, 291,3 g (1,50 Mol) Terephthalsäuredimethylester und 148,1 g (0,50 Mol) 5-Sulfoisophthalsäure-dimethylester-Na-Salz vorgelegt und das Reaktionsgemisch durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom werden anschließend 0,5 g
- 15 Titantetraisopropylat und 0,3 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 160 °C ca. 15 bis 20 Minuten erhitzt. Das weitere Vorgehen erfolgt wie in „Polyester 1“ beschrieben.

20 Polyester 4V (Vergleichsbeispiel)

- In einem 1-l Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Gaseinleitungsrohr und Destillierbrücke werden 233,0 g (3,75 Mol) Ethylenglykol, 72,9 g (0,35 Mol) Tetraethylenglykolmethylether, 291,3 g (1,50 Mol) Terephthalsäuredimethylester und 148,1 g (0,50 Mol) 5-Sulfoisophthalsäure-dimethylester-Na-Salz vorgelegt und das Reaktionsgemisch durch Einleitung von N₂ inertisiert. Im Gegenstrom werden anschließend 0,5 g Titantetraisopropylat und 0,3 g Natriumacetat zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Das Gemisch wird auf ca. 160 °C ca. 15 bis 20 Minuten erhitzt. Das weitere Vorgehen erfolgt wie in „Polyester 1“ beschrieben.

Tabelle 1: Löslichkeitsverhalten: 40 %ige wässrige Lösung bei 22 °C;
Viskositätswerte, gemessen unmittelbar nach der Synthese und nach
28 Tagen.

Polyester	Viskosität bei 22 °C [mPas] am Tag 1	Viskosität bei 22 °C [mPas] am Tag 28
1	500	650, klar
2	450	650, klar bis opak
3	800	nach 17 Tagen leicht pastös
4V	schnittfest	-

5

Viskositätsmessung, Brookfield Spindel 2, 20 Umdrehungen, 22 °C

Analog Beispiel 1 werden die in der Tabelle 2 angegebenen Polyester hergestellt
und die Viskosität wie vorstehend beschrieben gemessen. Die Beispiele 5V bis 9V
10 sind Vergleichsbeispiele.

Tabelle 2

Polymer	DMT [Mol]	5-SIM [Mol]	TetGME [Mol]	EG [Mol]	PG [Mol]	Aussehen, Viskosität [mPas], Tag 1	Aussehen, Viskosität [mPas], Tag x
5V	3	1	1	1	1,05	trüb, 30.000	Tag 3, stichfest
6V	3	1	1	1	1,16	trüb, 35.000	Tag 3, stichfest
7V	3	1	1	1	1,28	trüb, 20.000	Tag 10, pastös
8V	3	1	1	1	1,42	leicht trüb, 1.000	Tag 17 pastös
9V	3	1	1	1	1,61	leicht trüb, 1.000	Tag 28, pastös

Polymer	DMT [Mol]	5-SIM [Mol]	TetGME [Mol]	EG [Mol]	PG [Mol]	Aussehen, Viskosität [mPas], Tag 1	Aussehen, Viskosität [mPas], Tag x
10	3	1	1	1	1,97	klar, 200	Tag 28, leicht trüb, flüssig, 8.000
11	3	1	1	1	2,22	klar, 190	Tag 28, leicht trüb, flüssig, 5.200
12	3	1	1	1	2,50	klar, 340	Tag 28, klar, flüssig, 5.000
13	3	1	1	1	2,84	klar, 190	Tag 28, klar, flüssig, 4.500
14	3	1	1	1	5,36	leicht trüb, 350	Tag 28, opak, flüssig 6..000
15	3	1	1	1	8,51	trüb, 580	Tag 28, leicht trüb, flüssig, 7.500

DMT = Terephthalsäuredimethylester

5-SIM = 5-Sulfoisophthalsäure-dimethylester-Na-Salz

TetGME = Tetraethylenglykolmethylether

EG = Ethylenglykol

PG = 1,2-propylenglykol

Vergrauungsinhibierende Wirkung an Polyester-Textilfasern (Testex PES 730):

Die Polymere werden in einer Konzentration von 60 ppm (Wirkstoff), bezogen auf

10 das Testwaschmittel Formulierung (O), den jeweiligen Waschläufen zugesetzt.

Die Waschläufe enthalten 6 g/l der Formulierung „O“. Zur Waschlauge werden

100 mg eines Olivenöl/Gasruß Gemisches hinzugesetzt und 5 min unter Rühren in
der Waschflotte dispergiert. Anschließend wird in der so konditionierten

Waschlauge weißes Polyestergewebe Testex PES 730 (Testfabrics Inc., USA) bei

20 °C für 20 Minuten, bei einer Wasserhärte von 15°dH-H₂O/ Ca:Mg = 3:2; gewaschen.

Nach 4-maligem Spülen mit Frischwasser werden die Textgewebe zuerst

- 5 getrocknet und anschließend ihr Weißgrad mit einem Elrepho Spektralphotometer bestimmt und die Remission gegen ein unbehandeltes Standardtestgewebe Testex® PES 730 bestimmt. Remission [%], 457 nm] / 400 nm Kantenfilter.

Als Remission bezeichnet man den Weißgrad des verwendeten Textgewebes

- 10 nach dem Waschen im Vergleich zu einem unbehandelten Gewebe (= 100 %). Je näher der Messwert (gemessen an einem Elrepho-Spektralphotometer) bei 100 % liegt, desto weißer ist das gemessene Testgewebe und umso effizienter ist der Polyester.

15

Tabelle 3

	Formulierung "O"	Polyester 1	Polyester 2	Polyester 3	Polyester 10
Remission [%]	69,4	84,9	85,1	81,1	78,4

Formulierung (O):

- 20 Bestandteile in Gewichtsprozenten:

A	Kali-Kokos-Seife (27 %ig)	3	%
B	1,2-Propandiol	5	%
C	Genapol LA-070 (Clariant) Laurylalkoholethoxylate, 7EO	4	%

- 25 D Alkylbenzolsulfonat (Marlon A350 / 50 %ig) 17 %

E	Natriumcumolsulfonat	0,5	%
---	----------------------	-----	---

F	Zitronensäure (30 %ige-Lsg.)	0,6	%
---	------------------------------	-----	---

G	Wasser	ad 100	
---	--------	--------	--

pH-Wert:	7,5 - 7,6
----------	-----------

Patentansprüche

1. Polyester, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten

5 a) einer oder mehreren sulfogruppenfreien aromatischen Dicarbonsäuren und/ oder deren Salzen und/ oder deren Anhydriden und/oder deren Ester,

b) optional einer oder mehreren sulfogruppenhaltigen Dicarbonsäuren, deren Salzen und/oder deren Anhydriden und/oder deren Ester,

10

c) 1,2-Propylenglykol,

d) Ethylenglykol,

15 e) einer oder mehreren Verbindungen der Formel (1)



wobei

R¹ für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 C-Atomen steht,

R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und

N eine Zahl von 1 bis 50 ist,

25 f) optional eine oder mehrere Verbindungen der Formel (2)



wobei

m für eine Zahl 1 bis 10 und

X für Wasserstoff oder ein Alkalimetallion steht, und

30

g) optional ein oder mehrere vernetzend wirkende polyfunktionelle Verbindungen,

mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Komponenten b) oder f) vorhanden ist, und mit der weiteren Maßgabe, dass das molare Verhältnis der Komponenten c) 1,2-Propylenglykol zu d) Ethylenglykol größer oder gleich 1,70 ist.

5 2. Polyester gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis 1,2-Propylenglykol : Ethylenglykol 1,70 bis 10,0 beträgt.

3. Polyester gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis 1,2-Propylenglykol : Ethylenglykol 2,7 bis 5,0 beträgt.

10

4. Polyester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten a) bis g) in folgenden Molverhältnissen, bezogen auf 1 Mol Komponente a):

0 bis 4 Mol Komponente b),

15 0,1 bis 4 Mol der Summe der Komponenten c) + d),

0,1 bis 4 Mol Komponente e),

0 bis 4 Mol Komponente f),

0 bis 0,2 Mol Komponente g).

20 5. Polyester nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, erhältlich durch Polymerisation der Komponenten a) bis g) in folgenden Molverhältnissen, bezogen auf 1 Mol Komponente a):

0,1 bis 2 Mol Komponente b),

0,5 bis 4 Mol der Summe der Komponenten c) + d),

25 0,1 bis 4 Mol Komponente e),

0 Mol Komponente f),

0 Mol Komponente g).

6. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente a) eine Verbindung aus der Gruppe Terephthalsäure, C₁-C₄-Alkylester der Terephthalsäure, Isophthalsäure und C₁-C₄-Alkylester der Isophthalsäure ist.

7. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b) eine Verbindung aus der Gruppe 5-Sulfoisophthalsäure, Alkalimetallsalze der 5-Sulfoisophthalsäure, 5-Sulfoisophthalsäuredi(C₁-C₄)alkylester und 5-Sulfoisophthalsäuredi(C₁-C₄-5 alkyl)ester-Alkalimetallsalz ist.
8. Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente e) ein Polyethylenglykolmonomethylether der Formel (1a) ist
- 10
- $$\text{CH}_3\text{-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-H} \quad (1a)$$
- mit n = 2 bis 10.
9. Verfahren zur Herstellung der Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 durch Polykondensation der Komponenten a) bis g).
- 15
10. Verwendung der Polyester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Wasch- und Reinigungsmitteln, in einem Weichspülmittel, in Textilpflegemitteln und Mitteln zur Ausrüstung von Textilien.
- 20
11. Verwendung nach Anspruch 10 als Soil Release Polymer.
12. Festes Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen oder mehrere der Polyester gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
- 25
13. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen oder mehrere der Polyester gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.
14. Wasch- oder Reinigungsmittel nach Anspruch 12 oder 13, enthaltend 0,1 bis 10 Gew.-% der Polyester, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittels.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/007124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G63/672 C08G63/688 C11D3/37
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/079850 A1 (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]; LANG FRANK-PETER [DE]; LABORDA STE) 19 July 2007 (2007-07-19) cited in the application claim 1 example 8 ----- A WO 95/02030 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 19 January 1995 (1995-01-19) claim 1 example V page 7, lines 34-36 -----	1-14
		1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2011

Date of mailing of the international search report

21/02/2011

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

Authorized officer

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2010/007124
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007079850	A1 19-07-2007	AT 426632 T DE 102005061058 A1 EP 1966273 A1 ES 2322720 T3 JP 2009520841 T US 2009036641 A1	15-04-2009 05-07-2007 10-09-2008 25-06-2009 28-05-2009 05-02-2009
<hr/>			
WO 9502030	A1 19-01-1995	AT 147430 T AU 7256494 A BR 9406934 A CN 1128542 A DE 69401438 D1 DE 69401438 T2 DK 707627 T3 EP 0707627 A1 ES 2096479 T3 GR 3022238 T3 JP 8512351 T	15-01-1997 06-02-1995 10-09-1996 07-08-1996 20-02-1997 19-06-1997 14-07-1997 24-04-1996 01-03-1997 30-04-1997 24-12-1996
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/007124

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G63/672 C08G63/688 C11D3/37
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C11D C08G

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.
A	WO 2007/079850 A1 (CLARIANT PRODUKTE DEUTSCHLAND [DE]; LANG FRANK-PETER [DE]; LABORDA STE) 19. Juli 2007 (2007-07-19) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Beispiel 8 -----	1-14
A	WO 95/02030 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 19. Januar 1995 (1995-01-19) Anspruch 1 Beispiel V Seite 7, Zeilen 34-36 -----	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Februar 2011

21/02/2011

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, Benedikt

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/007124

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007079850 A1	19-07-2007	AT 426632 T DE 102005061058 A1 EP 1966273 A1 ES 2322720 T3 JP 2009520841 T US 2009036641 A1	15-04-2009 05-07-2007 10-09-2008 25-06-2009 28-05-2009 05-02-2009
WO 9502030 A1	19-01-1995	AT 147430 T AU 7256494 A BR 9406934 A CN 1128542 A DE 69401438 D1 DE 69401438 T2 DK 707627 T3 EP 0707627 A1 ES 2096479 T3 GR 3022238 T3 JP 8512351 T	15-01-1997 06-02-1995 10-09-1996 07-08-1996 20-02-1997 19-06-1997 14-07-1997 24-04-1996 01-03-1997 30-04-1997 24-12-1996