

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
22. August 2013 (22.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/120815 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/00 (2006.01) *D01F 6/60* (2006.01)
C11D 3/37 (2006.01) *D04H 1/4334* (2012.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/052718

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Februar 2013 (12.02.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12155186.5 13. Februar 2012 (13.02.2012) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: **ETTL, Roland**; Hans-Thoma-Weg 12 a, 68804 Altlußheim (DE). **KLIMOV, Evgueni**; Albert-Haueisen-Ring 17, 67071 Ludwigshafen (DE). **SCHMIDT, Christian**; Saarlandstr. 107, 67061 Ludwigshafen (DE). **BRYM, Markus**; Dürkheimerstr. 11D, 67117 Limburgerhof (DE). **GLÜSEN, Birgit**; Fraunhoferweg 2a, 40591 Düsseldorf (DE). **JOB, Mareile**; René-Magritte-Promenade 15, 50858 Köln (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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, 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: COLOR-PROTECTING WASHING OR CLEANING AGENT

(54) Bezeichnung : FARBSCHÜTZENDES WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the color protection properties of detergents and cleaning agents during their utilization for washing or cleaning colored textile fabrics. This aim is essentially achieved by using fibrous polyamides in the agent, the mean average of said polyamides not exceeding 2 micrometer.

(57) Zusammenfassung: Die Farbschonung von Wasch- und Reinigungsmitteln bei deren Einsatz zum Waschen beziehungsweise Reinigen farbiger Gebilde sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen dadurch, dass man in dem Mittel faserförmige Polyamide einsetzt, deren mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 Mikrometer beträgt.



WO 2013/120815 A1

Farbschützendes Wasch- oder Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Fasern wasserunlöslicher Polyamide als farbübertragungsinhibierende Wirkstoffe beim Waschen und/oder Reinigen von Textilien sowie Wasch- oder Reinigungsmittel, welche derartige Fasern
5 enthalten.

Wasch- und Reinigungsmittel enthalten neben den für den Wasch- und Reinigungsprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren,
10 Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Enzyme umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche verhindern sollen, dass gefärbte textile Flächengebilde nach der Wäsche einen veränderten Farbeindruck hervorrufen. Diese Farbeindrucksveränderung gewaschener, das heißt sauberer, Textilien kann zum einen darauf beruhen, dass Farbstoffanteile durch den Wasch-
15 beziehungsweise Reinigungsprozess vom Textil entfernt werden ("Verblässen"), zum anderen können sich von andersfarbigen Textilien abgelöste Farbstoffe auf dem Textil niederschlagen ("Verfärben"). Für das Reinigen harter Oberflächen gilt sinngemäß das gleiche. Der Verfärbungsaspekt kann auch bei ungefärbten Wäschestücken eine Rolle spielen, wenn diese zusammen mit farbigen Wäschestücken gewaschen werden. Um
20 diese unerwünschten Nebeneffekte des Entferns von Schmutz von Textilien durch Behandeln mit üblicherweise tensidhaltigen wässrigen Systemen zu vermeiden, enthalten Waschmittel, insbesondere wenn sie als sogenannte Color- oder Buntwaschmittel zum Waschen farbiger Textilien vorgesehen sind, Wirkstoffe, die das Ablösen von Farbstoffen vom Textil verhindern oder zumindest das Ablagern von
25 abgelösten, in der Waschflotte befindlichen Farbstoffen auf Textilien vermeiden sollen. Viele der üblicherweise zum Einsatz kommenden - in der Regel wasserlöslichen - Polymere haben allerdings eine derart hohe Affinität zu Farbstoffen, dass sie diese verstärkt von der gefärbten Faser ziehen, so dass es bei ihrem Einsatz zu Farbverlusten kommt. Außerdem zeigen manche konventionellen Farbübertragungs-
30 inhibitoren nur bei einigen Farbstoffklassen eine Leistung und können die Übertragung anderer Farbstoffklassen nicht verhindern.

Aus der Patentanmeldung DE 42 35 798 sind Copolymerisate aus N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinylimidazolium-Verbindungen oder deren Mischungen, weiteren Stickstoff-haltigen, basischen ethylenisch ungesättigten Monomeren und gegebenenfalls anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren und deren

5 Verwendung zur Inhibierung der Farbstoffübertragung während des Waschvorgangs bekannt. In der Patentanmeldung DE 196 21 509 werden Polymere mit einer mittleren molaren Masse über 50000 g/mol aus 5 bis 20 mol-% N-Vinylimidazol oder 4-Vinylpyridin-N-oxid, 95 bis 50 mol-% N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyloxazolidone, Methyl-N-Vinylimidazol oder deren Mischungen und bis zu 30 mol-% anderer monoethylenisch

10 ungesättigter Monomere für diesen Zweck beschrieben. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/062362 sind wasserunlösliche Substrate, die Polyamide als Absorbermaterialien für teilchenförmigen Schmutz tragen, bekannt. Die internationale Patentanmeldung WO 2009/124908 beschreibt die Verwendung partikulärer wasserunlöslicher Polymere, darunter auch Polyamid, zur Vermeidung der

15 Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wässrigen Lösungen. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2009/127587 ist bekannt, dass poröse Polyamidpartikel mit bestimmtem Partikeldurchmesser und bestimmter Partikeldurchmesserverteilung, bestimmter spezifischer Oberfläche,

20 bestimmter Ölabsorptionskapazität und Kristallinität die Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wässrigen Lösungen vermeiden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich eine besonders gute

25 Farbübertragungsinhibierung durch den Einsatz von wasserunlöslichen Polyamiden dann ergibt, wenn diese in Form von Fasern mit geringem Faserdurchmesser vorliegen.

Ein Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren mittlerer Durchmesser (Zahlenmittel) nicht mehr als 2 µm beträgt, zur Vermeidung der Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten

30 Textilien auf ungefärbte oder andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wässrigen Lösungen.

Die Erfindung betrifft auch die zuvor genannten Polyamidfasern an sich, insofern diese

basische Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen aufweisen, wobei im Mittel der Gehalt an Aminogruppen den Gehalt an Carboxylgruppen überwiegt. Des weiteren betrifft die Erfindung Flächengebilde, die diese Polyamidfasern enthalten und insbesondere aus diesen bestehen.

- 5 Als wasserunlöslich werden in diesem Zusammenhang Polyamide verstanden, deren Löslichkeit in Wasser unter 3 g/l, vorzugsweise unter 1 g/l und insbesondere unter 0,1 g/l bei 25 °C beträgt.

- Der hier verwendete Begriff der Faser bezeichnet einen makroskopisch homogenen und in der Regel flexiblen Körper mit einem hohen Verhältnis von Länge zu Breite und
10 einem kleinen Querschnitt. Unter Fasern werden hierin auch Filamente und filamentartige Strukturen verstanden, die sich durch eine besonders große Länge auszeichnen. Ein allgemeiner Überblick über Fasern ist in der *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, Bd. 6, S. 647-755 und S. 802-839, John Wiley and Sons, New York, (1986) zu finden.

- 15 Der mittlere Durchmesser (Zahlenmittel) der erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern, bei denen es sich insbesondere um Nano- und/oder Mesofasern handelt, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 nm bis 1500 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 10 nm bis 1000 nm, insbesondere im Bereich von 20 nm bis 500 nm und speziell im Bereich von 50 nm bis 250 nm. Unter
20 Nanofasern oder Mesofasern werden hier Fasern verstanden, deren Durchmesser zumindest nicht über 800 nm und in der Regel nicht über 500 nm liegt.

- Das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Polyamidfasern ist in der Regel größer als 10, insbesondere größer als 50 und liegt in der Regel im Bereich von 10 bis 100000, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 50000 und besonders bevorzugt im
25 Bereich von 100 bis 10000.

- Die Polyamidfasern können in Form eines Flächengebildes verwendet werden. Entsprechend bevorzugter Ausführungsformen handelt es sich bei dem Flächengebilde um ein Vlies oder ein Gewebe. Unter einem Vlies wird in diesem Zusammenhang ein Flächengebilde verstanden, das Fasern beinhaltet, die räumlich zueinander vollständig
30 oder überwiegend in regelloser Form angeordnet sind. Demgegenüber sind die Fasern

in Flächengebilden, die hierin als Gewebe bezeichnet werden, vollständig oder überwiegend regelmäßig zueinander angeordnet, was im Allgemeinen durch das Herstellungsverfahren, insbesondere Weben, bedingt ist.

- Die Vliese und Gewebe können eine oder mehrere Gruppen von Polyamidfasern
- 5 enthalten, die sich hinsichtlich der Dimensionen der Fasern, insbesondere ihres mittleren Durchmessers, hinsichtlich der Polyamide, aus denen die Fasern bestehen, insbesondere deren mittlerer Molekulargewichte sowie der Art und des Verhältnisses der Monomeren, aus denen sie aufgebaut sind, und/oder hinsichtlich des Umstands, ob ein Polyamid oder mehrere verschiedene in den Fasern vorliegen, unterscheiden.
- 10 Außerdem können die Vliese und Gewebe ausschließlich aus den Polyamidfasern der Erfindung aufgebaut sein oder zusätzlich konventionelle, dem Fachmann bekannte Fasern enthalten. Es ist zum Beispiel möglich, dass sie aus einer Mischung von konventionellen Fasern und den Polyamidfasern aufgebaut sind. Zusätzlich können die Vliese und Gewebe weitere Komponenten enthalten, bei denen es sich nicht um
- 15 Fasern handelt, die ein Fachmann aber als Bestandteil von konventionellen Vliesen und Geweben gegebenenfalls in Betracht ziehen würde.

- Entsprechend einer weiteren Ausführungsform besteht das Flächengebilde aus einem flächigen Träger, auf dem die Polyamidfasern der Erfindung angeordnet sind. Der Träger kann aus jedem dem Fachmann bekannten Material bestehen, das sich in eine
- 20 flächige Form bringen lässt. Beispielsweise kann es sich bei dem Träger um ein Gewebe oder Vlies konventioneller Art handeln, oder um eine feste Oberfläche, wie etwa einer Glasplatte, oder um eine polymerhaltige Schicht oder einen polymerhaltigen Film, wobei als Polymere zum Beispiel Polypropylen, Polyester, Polyamid oder Cellulose verwendet werden können. Die Polyamidfasern können in beliebiger Weise
- 25 auf dem flächigen Träger angeordnet sein, beispielsweise in Form der zuvor beschriebenen Vliese oder Gewebe. Falls das erfindungsgemäße Flächengebilde einen flächigen Träger umfaßt, liegt der Gewichtsanteil der Polyamidfasern, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flächengebildes, typischerweise im Bereich von 1 bis 60 %, bevorzugt im Bereich von 3 bis 40 % und insbesondere im Bereich von 5 bis 24 %.
- 30 Die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern weisen eine BET-Oberfläche im Bereich von normalerweise 0,01 g/m² bis 200 g/m²,

vorzugweise im Bereich von 1 bis 100 g/m², besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 70 g/m² und insbesondere im Bereich von 5 bis 50 g/m² auf.

Die Polyamide, aus denen die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern gebildet sind, haben in der Regel ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) im Bereich von 500 g/mol bis 100000 g/mol, vorzugsweise von 500 g/mol bis 75000 g/mol und insbesondere von 1000 g/mol bis 50000 g/mol. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) liegt üblicherweise im Bereich von 1000 g/mol bis 300000 g/mol, vorzugsweise von 1500 g/mol bis 150000 g/mol und insbesondere von 2000 g/mol bis 100000 g/mol. Der die Molekulargewichtsverteilung charakterisierende Polydispersitätsindex M_w/M_n ist typischerweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 10, vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 4.

Die die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern bildenden Polyamide weisen in der Regel wenigstens 40 mmol/kg, vorzugsweise wenigstens 50 mmol/kg, besonders bevorzugt wenigstens 75 mmol/kg und insbesondere wenigstens 100 mmol/kg basische Aminogruppen auf. Als basische Aminogruppen werden solche verstanden, die sich mittels Titration mit wässriger Salzsäurelösung bestimmen lassen.

Die die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern bildenden Polyamide weisen üblicherweise weniger als 150, vorzugsweise weniger als 100 mmol/kg, insbesondere weniger als 50 mmol/kg und speziell weniger als 40 mmol/kg freie Carboxylgruppen auf. Dementsprechend verfügen die Polyamide über Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen vorzugsweise in solcher Zahl, dass der Gehalt an Aminogruppen den Gehalt an Carboxylgruppen im Mittel überwiegt. Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform weisen die die Polyamidfasern bildenden Polyamide einen Gehalt an Carboxylgruppen auf, der kleiner als 100 meq/kg ist und wenigstens 5 meq/kg und insbesondere wenigstens 10 meq/kg unter dem Gehalt an Aminogruppen liegt, wobei hinsichtlich des Gehalts an Aminogruppen die Maßeinheiten meq/kg und mmol/kg gleichbedeutend sind.

Zudem beträgt gemäß einer Ausführungsform der Erfindung das Verhältnis von terminalen Aminogruppen zu terminalen Carboxylgruppen der Polyamide in der Regel

wenigstens 0,8, vorzugsweise wenigstens 1, besonders bevorzugt wenigstens 1,2, insbesondere wenigstens 1,5 und liegt typischerweise im Bereich von 0,8 bis 2, vorzugsweise im Bereich von 1,2 bis 1,9 und insbesondere im Bereich von 1,5 bis 1,8.

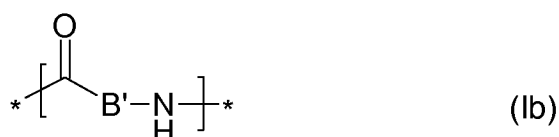
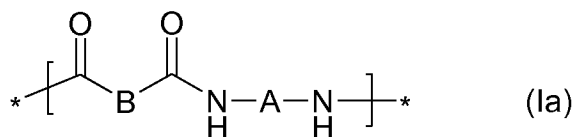
- Die die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern
- 5 bildenden Polyamide bestehen im Wesentlichen aus aliphatischen und gegebenenfalls cycloaliphatischen und/oder aromatischen Struktureinheiten, und bevorzugt aus aliphatischen und gegebenenfalls cycloaliphatischen Struktureinheiten. Die Monomereinheiten, aus denen die Polyamide vorzugsweise aufgebaut sind, umfassen daher im Wesentlichen entweder solche, die sich von aliphatischen oder
- 10 cycloaliphatischen Diaminen und aliphatischen oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren ableiten oder solche, die sich von ω -Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen ableiten. Neben diesen bifunktionellen Monomereinheiten können zusätzlich noch solche vorliegen, die sich von Monomeren mit weiteren Amino- oder Carboxylgruppen ableiten, wie etwa Triamine oder Diaminocarbonsäuren.
- 15 Eine weitere zur Charakterisierung der Polyamide geeignete Größe ist das Molverhältnis von Amino- zur Carboxylgruppen, einschließlich der zur Amidbildung befähigten derivatisierten Amino- und Carboxylgruppen, in der Gesamtheit der Monomere, die den Polyamiden zugrunde liegen. Typischerweise liegt dieses Molverhältnis im Bereich von 0,8:1 bis 15:1, vorzugsweise im Bereich von 1:1 bis 12:1
- 20 und insbesondere im Bereich von 1,05:1 bis 10:1.

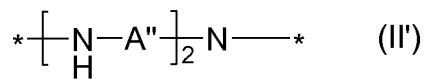
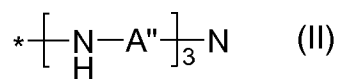
- Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung umfassen die die Polyamidfasern bildenden Polyamide wenigstens zwei voneinander verschiedene Polyamide PA1 und PA2, die sich bezüglich des Gehalts an Aminogruppen, bezüglich des Molekulargewichts M_n oder bezüglich beidem unterscheiden. So hat ein bevorzugtes
- 25 Polyamid PA1 einen Gehalt an Aminogruppen von wenigstens 45 mmol/kg, insbesondere wenigstens 55 mmol/kg, oder ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 25000 Dalton, insbesondere im Bereich von 500 bis 10000 Dalton, oder beides. Ein bevorzugtes Polyamid PA2 hat demgegenüber einen Gehalt an Aminogruppen im Bereich von 40 bis 100 mmol/kg, insbesondere im Bereich von 50
- 30 bis 75 mmol/kg, oder ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 1000 g/mol bis 500000 g/mol, insbesondere im Bereich von 1000 g/mol bis 50000 g/mol, oder beides. Dabei ist vorzugsweise mindestens eine der beiden folgenden Bedingungen erfüllt:

- Der Gehalt an Aminogruppen des Polyamids PA1 ist wenigstens 10 mmol/kg, insbesondere wenigstens 5 mmol/kg größer als der des Polyamids PA2;
- Das Molekulargewicht M_n des Polyamids PA2 ist wenigstens 1000 g/mol, insbesondere wenigstens 500 g/mol höher als das Molekulargewicht M_n des Polyamids PA1.

- Die die Polyamidfasern bildenden Polyamide können als lineare oder verzweigte Polymere vorliegen, die optional zusätzlich vernetzt sein können. Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform sind die Polyamide verzweigt. Dabei sind die Verzweigungspunkte vorzugsweise Stickstoffatome einer tertiären Aminogruppe oder einer zweifach substituierten Amidgruppe. Der Verzweigungsgrad der Polyamide, sofern sie verzweigt sind, liegt typischerweise im Bereich von 0,05 mol/kg bis 15 mol/kg, vorzugsweise im Bereich von 0,1 mol/kg bis 7,5 mol/kg und insbesondere im Bereich von 0,2 mol/kg bis 4 mol/kg. Gemäß einer zweiten Ausführungsform sind die Polyamide linear. Gemäß einer dritten Ausführungsform sind die Polyamide vernetzt.
- Die die Polyamidfasern bildenden Polyamide sind vorzugsweise aus Monomeren hergestellt, bei denen es sich um aliphatische und gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Monomere handelt. Daraus ergibt sich, dass die Polyamide im Wesentlichen aus aliphatischen Wiederholungseinheiten und gegebenenfalls cycloaliphatischen und/oder aromatischen Wiederholungseinheiten bestehen. Dies ist so zu verstehen, dass die Molekülteile der Polyamide, die die funktionellen Gruppen, also beispielsweise Aminogruppen und insbesondere Carboxamid-Gruppen, miteinander verbinden, aliphatisch, cycloaliphatisch und/oder aromatisch sind.

- Bevorzugte Polyamide im Sinne dieser Erfindung sind im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formeln Ia und/oder Ib aufgebaut, gegebenenfalls umfassen sie zusätzlich Verzweigungseinheiten der Formeln II und/oder II',





in denen

- A ausgewählt wird aus Alkandiylresten mit 2 bis 20 C-Atomen, worin 1, 2, 3, 4 oder 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch eine entsprechende Anzahl NH-Gruppen ersetzt sein können, und/oder worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und Gruppen der Formel (A'-O)_p-A', worin A' für C₂-C₄-Alkandiyl steht, und p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht, wobei die Wiederholungseinheiten A'-O gleich oder verschieden sein können, A' ausgewählt wird aus Alkandiylresten mit 2 bis 20 C-Atomen, worin 1, 2, 3, 4 oder 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch eine entsprechende Anzahl NH-Gruppen ersetzt sein können, und/oder worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können,
- B ausgewählt wird aus einer kovalenten Bindung, Alkandiylresten mit 1 bis 20 C-Atomen, worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und
- B' ausgewählt wird aus Alkandiylresten mit 4 bis 20 C-Atomen.

- Die Wiederholungseinheiten Ia und Ib gehen in der Regel auf die Polymerisierung von Diaminen und Dicarbonsäuren oder von Aminocarbonsäuren oder deren Lactamen zurück, während die Wiederholungseinheiten II und II', falls vorhanden, üblicherweise auf eine Polymerisation in Gegenwart von Aminoverbindungen mit einer sekundären und zwei primären Aminogruppen oder mit einer tertiären und drei primären Aminogruppen zurückzuführen sind

- Der Begriff "Alkandiylrest mit 2 bis 20 C-Atomen", wie hierin verwendet, bezeichnet eine von einem geradkettigen oder verzweigten C₂-C₂₀-Alkan abgeleitete bivalente Gruppe, wie beispielsweise Methylen, 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,2-Butandiyl, 1,3-Butandiyl, 1,4-Butandiyl, 2-Methyl-1,2-propandiyl, 1,6-Hexandiyl, 1,7-Heptandiyl, 1,9-Nonandiyl, 1,12-Dodecan-diyl.

- Der Begriff "C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe", wie hierin verwendet, bezeichnet eine von einem Cycloalkan mit 5 bis 7 C-Atomen abgeleitete bivalente Gruppe, wie beispielsweise 1,2-Cyclopentandiyl, 1,3-Cyclopentandiyl, 1,2-Cyclohexandiyl, 1,3-Cyclohexandiyl, 1,4-Cyclohexandiyl oder 1,4-Cycloheptandiyl.

In der Wiederholungseinheit der Formel Ia ist der Rest A vorzugsweise ausgewählt aus C₂-C₁₀-Alkandiyl, C₅-C₂₀-Alkandiyl worin 1, 2, 3 oder 4 nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils durch NH-Gruppen ersetzt sind und Gruppen der Formel (A'-O)_p-A' worin A' für 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl oder 1,4-Butandiyl und p für eine ganze
 5 Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht.

In diesem Zusammenhang sind die Reste A aus der Gruppe der C₂-C₁₀-Alkandiyle vorzugsweise ausgewählt aus C₂-C₈-Alkandiyl, speziell unter 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,3-Butandiyl, 1,4-Butandiyl, 2-Methyl-1,2-propandiyl, 1,5-Pentandiyl, 1,6-Hexandiyl, 1,7-Heptandiyl, 1,6-Heptandiyl und 1,8-Octandiyl,
 10 besonders bevorzugt unter 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl, 1,6-Hexandiyl und 1,7-Heptandiyl und insbesondere sind die Reste A aus der Gruppe der C₂-C₁₀-Alkandiyle 1,6-Hexandiyl.

Die Reste A aus der Gruppe der C₅-C₂₀-Alkandiyle, die anstelle von 1, 2, 3 oder 4 nicht benachbarten CH₂-Gruppen jeweils NH-Gruppen aufweisen, sind insbesondere
 15 ausgewählt aus Resten der Formel [(C₂-C₈)-Alkandiyl-NH]_o-(C₃-C₈)-alkandiyl wobei die Alkandiyleinheiten unabhängig voneinander gewählt sind und o eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 10 und vorzugsweise von 1 bis 6 ist. Speziell sind solche Reste A ausgewählt unter Resten der Formel [(C₂-C₆)-Alkandiyl-NH]_o-(C₃-C₆)-alkandiyl, wobei o 1, 2 oder 3 ist, besonders bevorzugt unter (C₂-C₆)-Alkandiyl-NH-(C₃-C₆)-alkandiyl,
 20 beispielsweise 1,6-Hexandiyl-NH-1,6-hexandiyl oder 1,3-Propandiyl-NH-1,3-propandiyl, und [(C₂-C₆)-Alkandiyl-NH]₂-(C₃-C₆)-alkandiyl, beispielsweise 1,3-Propandiyl-NH-1,2-ethandiyl-NH-1,3-propandiyl.

Die vorgenannten bevorzugten Reste A der Formel (A'-O)_p-A' sind insbesondere ausgewählt aus (1,2-Propandiyl-O)_q-1,2-propandiyl, (1,2-Ethandiyl-O)_q-1,2-ethandiyl,
 25 wobei q jeweils für 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 steht, und (C₂-C₆)-Alkandiyl-O-[(C₂-C₆)-alkandiyl-O]_r-(C₂-C₆)-alkandiyl, wobei r für 1, 2, 3 oder 4 steht. Besonders bevorzugt sind solche Reste A ausgewählt unter (1,2-Propandiyl-O)_q-1,2-propandiyl, wobei q 4, 5, 6 oder 7 ist und (C₃-C₅)-Alkandiyl-O-[(C₂-C₅)-alkandiyl-O]_r-(C₃-C₅)-alkandiyl, wobei r 1, 2 oder 3 ist, speziell unter (1,2-Propandiyl-O)_q-1,2-propandiyl mit q = 5 oder 6, 4,9-Dioxadodecan-
 30 1,12-diyl und 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diyl.

In den Wiederholungseinheiten der Formeln II und II' sind die Reste A" unabhängig

voneinander vorzugsweise aus den für den Rest A als bevorzugt benannten Resten ausgewählt.

Zusätzlich zu den vorgenannten Wiederholungseinheiten können die Polyamide auch Wiederholungseinheiten enthalten, die sich von solchen der Formel Ia dadurch

- 5 unterscheiden, dass die Einheit -NH-A-NH- durch eine bivalenten Heterocyclyl-Rest mit mindestens 2 Stickstoffatomen im Ring und einem optionalen (C_1 - C_{10})-Aminoalkyl-Substituenten, ersetzt ist. Der Begriff "Heterocyclyl" bezeichnet hier einen 5- oder 6-gliedrigen monocyclischen oder einen 8- bis 10-gliedrigen bicyclischen heterocyclischen Rest der 2 Stickstoffatome und optional 1 oder 2 weitere
- 10 Heteroatome ausgewählt unter N, O und S als Ringatome enthält, wobei der heterocyclische Rest gesättigt, teilweise gesättigt oder aromatisch sein kann. Innerhalb des Polyamids ist der heterocyclische Rest entweder über zwei Ringstickstoffatome oder über ein Ringstickstoffatom sowie dem Stickstoffatom der optionalen Aminoalkyl-Gruppe gebunden. Der heterocyclische Rest leitet sich daher vorzugsweise von
- 15 Heterocyclen ab, die entweder zwei sekundäre Aminogruppen, oder, falls er mit einer Aminoalkyl-Gruppe substituiert ist, eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele für solche Heterocyclen sind Imidazol, Pyrazol, Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, Purin und Piperazin.

- Die genannten ein bivalentes Heterocyclyl enthaltenden Wiederholungseinheiten sind
- 20 vorzugsweise ausgewählt aus monocyclischen gesättigten und teilweise gesättigten 5- oder 6-gliedrigen monocyclischen Heterocyclen mit 2 Stickstoffen, wie Piperazin, und monocyclischen teilweise gesättigten und aromatischen 5- oder 6-gliedrigen monocyclischen Heterocyclen mit 2 Stickstoffatomen, die mit einer (C_1 - C_{10})-Aminoalkyl-Gruppe N-substituiert sind, wie N-(3-Aminopropyl)imidazol.

- 25 In der Wiederholungseinheit der Formel Ia ist der Rest B vorzugsweise ausgewählt unter einer kovalenten Bindung und C_1 - C_{10} -Alkandiyl. Insbesondere ist B ausgewählt unter C_1 - C_7 -Alkandiyl, speziell unter Methylen, 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,3-Butandiyl, 1,4-Butandiyl, 2-Methyl-1,2-propandiyl, 1,5-Pentandiyl, 1,6-Hexandiyl und 1,7-Heptandiyl, besonders bevorzugt unter 1,3-Propandiyl,
- 30 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl und 1,6-Hexandiyl. Insbesondere bevorzugt ist B 1,4-Butandiyl.

In der Wiederholungseinheit der Formel Ib ist der Rest B' vorzugsweise ausgewählt aus C₄-C₁₀-Alkandiyl. Insbesondere ist B' ausgewählt unter C₄-C₆-Alkandiyl, speziell unter 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl und 1,6-Hexandiyl, und besonders bevorzugt ist B' 1,5-Pentandiyl.

- 5 Zusätzlich zu den zuvor für den Rest B genannten Bedeutungen kann B auch aus der Gruppe der bivalenten C₆-C₁₄-Arylen-Reste, also der Gruppe der C₆-C₁₄-Arylendiyle, ausgewählt sein, bei denen es sich um bivalente mono- oder polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe handelt. Die C₆-C₁₄-Arylendiyle können unsubstituiert sein oder 1 oder 2 Substituenten aufweisen, die unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und
- 10 SO₃H, insbesondere unter C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy und SO₃H ausgewählt sind. Reste B aus der Gruppe der C₆-C₁₄-Arylendiyle sind vorzugsweise ausgewählt unter C₆-C₁₀-Arylendiyl, speziell unter 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 1,4-Naphthylen, 1,3-Naphthylen, 1,5-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen und 1,6-Naphthylen, die unsubstituiert sind oder 1 oder 2 Substituenten ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Methoxy und SO₃H
- 15 aufweisen.

- Entsprechend bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung umfassen die erfindungsgemäßen Polyamidfasern zumindest ein Polyamid, das im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten der Formel Ia aufgebaut ist, wobei die Reste A vorzugsweise für C₄-C₇-Alkandiyl, speziell für 1,6-Hexandiyl, stehen, und die Reste B vorzugsweise
- 20 für C₂-C₅-Alkandiyl, speziell für 1,4-Butandiyl, stehen. Insbesondere bevorzugt sind Polyamidfasern die PA 6.6, also ein aus Wiederholungseinheiten Ia, mit A = 1,6-Hexandiyl und B = 1,4-Butandiyl, bestehendes Polyamid, beinhalten.

- Entsprechend weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung umfassen die erfindungsgemäßen Polyamidfasern zumindest ein Polyamid, das im Wesentlichen aus
- 25 Wiederholungseinheiten der Formel Ib aufgebaut ist, wobei die Reste B' vorzugsweise für C₄-C₆-Alkandiyl, speziell für 1,5-Pentandiyl, stehen. Insbesondere bevorzugt sind Polyamidfasern die PA 6, also ein aus Wiederholungseinheiten Ib mit B' = 1,5-Pentandiyl, bestehendes Polyamid, beinhalten.

- Entsprechend besonders bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung umfassen die
- 30 erfindungsgemäßen Polyamidfasern zumindest sowohl ein Polyamid, das im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten Ia aufgebaut ist, als auch ein Polyamid, das

im Wesentlichen aus Wiederholungseinheiten Ib aufgebaut ist, wobei die Reste A, B und B' vorzugsweise die in den vorhergehenden bevorzugten Ausführungsformen genannten Bedeutungen haben. Die Polyamidfasern beinhalten vorzugsweise sowohl PA 6.6 als auch PA 6, bzw. bestehen, gemäß einer insbesondere bevorzugten

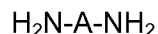
5 Ausführungsform, aus PA 6.6 und PA 6.

Die die Polyamidfasern bildenden Polyamide können mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zur Herstellung von Poly- und Oligoamiden hergestellt werden. Hierzu eignen sich insbesondere Polykondensationsreaktionen von Monomeren, die primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen

10 und/oder Carboxylgruppen oder davon abgeleitete amidbildende Gruppen enthalten. Bevorzugt sind Monomere M1 mit zwei oder mehreren, insbesondere zwei oder drei, primären Aminogruppen oder Isocyanatgruppen, Monomere M2 mit zwei oder drei, insbesondere zwei Carboxylgruppen oder davon abgeleitete amidbildende Gruppen, und Monomere M3, bei denen es sich entweder um Verbindungen mit einer oder zwei,

15 insbesondere mit einer primären Aminogruppe oder Isocyanatgruppe und mit einer oder zwei, insbesondere einer Carboxylgruppe oder einer entsprechenden amidbildenden Gruppe, oder um von diesen Verbindungen abgeleitete Lactame handelt. Im Folgenden werden die Monomere M2 und M3 zusammengekommen als amidbildende Verbindungen bezeichnet.

20 Als Monomere M1 werden insbesondere aliphatische und gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Di- und Triamine mit zwei oder drei, insbesondere zwei, primären Aminogruppen verwendet. Bevorzugt werden Monomere M1 ausgewählt aus Diaminen der Formel V1,



(V1)

25 worin der bivalente Rest A die hierin beschriebenen Bedeutungen, insbesondere die hierin als bevorzugt genannten Bedeutungen, hat. Besonders bevorzugte Monomere M1 sind Diamine V1, worin A 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl, 1,6-Hexandiyl oder 1,7-Heptandiyl und speziell 1,6-Hexandiyl ist. Bei diesen bevorzugten Monomeren M1 handelt es sich demnach um 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,6-Diaminohexan

30 oder 1,7-Diaminoheptan und speziell um 1,6-Diaminohexan.

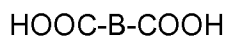
Als weitere Monomere mit zumindest zwei Aminogruppen kommen für die Herstellung der Polyamide auch die zuvor beschriebenen Heterocyclen in Betracht, die entweder zwei sekundäre Aminogruppen, oder, falls sie mit einer (C₁-C₁₀)-Aminoalkyl-Gruppe substituiert sind, eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Im Weiteren werden solche

5 Heterocyclen als Monomere M1' bezeichnet. Bevorzugte Monomere M1' sind gesättigte und teilweise gesättigte 6-gliedrige Ringe, die zwei sekundäre Aminogruppen als Ringmitglieder enthalten, insbesondere Piperazin, und aromatische 5- oder 6-gliedrige Ringe mit einer sekundären und einer tertiären Aminogruppe sowie einer N-verknüpften (C₁-C₆)-Aminoalkyl-Gruppe, insbesondere die N-(C₁-C₆)-

10 Aminoalkyl-substituierten Derivate von Imidazol, Pyrazol, Triazol, Tetrazol, Benzimidazol, Purin und Piperazin, speziell N-(3-Aminopropyl)imidazol.

Als Monomere M2 werden insbesondere aliphatische und gegebenenfalls cycloaliphatische und/oder aromatische Dicarbonsäuren und deren amidbildende Derivate verwendet. Bei den amidbildenden Derivaten handelt es sich insbesondere

15 um die vorgenannten Dicarbonsäuren, bei denen eine oder beide Carboxylgruppen durch Estergruppen, Nitrilgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Carbonsäurehalogenidgruppen, vorzugsweise Carbonsäurechloridgruppen, ersetzt sind. Bevorzugt werden Monomere M2 ausgewählt aus Dicarbonsäuren der Formel V2,



(V2)

20 und deren amidbildenden Derivaten, worin B ausgewählt wird aus einer kovalenten Bindung, Alkandiylresten mit 1 bis 20 C-Atomen, worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und Arylen, das unsubstituiert ist oder 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und SO₃H ausgewählt sind.

25 Besonders bevorzugte Monomere M2 sind Dicarbonsäuren V2 und deren amidbildenden Derivate, bei denen B ausgewählt ist unter einer kovalenten Bindung und C₁-C₁₀-Alkandiyl, insbesondere unter C₁-C₇-Alkandiyl, speziell unter Methylen, 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,3-Butandiyl, 1,4-Butandiyl, 2-Methyl-1,2-propandiyl, 1,5-Pentandiyl, 1,6-Hexandiyl und 1,7-Heptandiyl, besonders bevorzugt

30 unter 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl und 1,6-Hexandiyl. Besonders bevorzugte Monomere sind Dicarbonsäuren V2 und deren amidbildende Derivate bei

denen B 1,4-Butandiol ist. Bei diesen besonders bevorzugten Monomeren M2 handelt es sich demnach um Adipinsäure und deren amidbildende Derivate.

Als Monomere M3 werden insbesondere aliphatische ω -Aminocarbonsäuren mit 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und deren Lactame verwendet. Bevorzugte Monomere M3 sind 4-Aminobutansäure, 5-Aminopentansäure und 6-Aminohexansäure sowie deren Lactame Pyrrolidin-2-on, Piperidin-2-on und ϵ -Caprolactam. Besonders bevorzugte Monomere M3 sind 6-Aminohexansäure, Pyrrolidin-2-on, Piperidin-2-on und ϵ -Caprolactam, und speziell ϵ -Caprolactam.

Die die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß zu verwendenden Polyamidfasern bildenden Polyamide sind vorzugsweise erhältlich durch Umsetzung wenigstens eines Monomers M3, oder alternativ durch Umsetzung von Monomeren umfassend wenigstens eine Aminoverbindung, die 2 primäre Aminogruppen aufweist, und wenigstens eine amidbildende Verbindung, die unter Dicarbonsäuren, deren amidbildenden Derivaten und Lactamen ausgewählt ist.

Bevorzugt wird das wenigstens eine Monomer M3, weiter vorzugsweise ein oder zwei Monomere M3 und insbesondere ein Monomer M3, ausgewählt aus aliphatischen ω -Aminocarbonsäuren mit 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und deren Lactamen, zur Umsetzung gebracht.

Die wenigstens eine Aminoverbindung mit 2 primären Aminogruppen, vorzugsweise ausgewählt aus Monomeren M1 und besonders bevorzugt unter Diaminen der Formel V1, wird vorzugsweise umgesetzt mit wenigstens einer Dicarbonsäure, insbesondere ausgewählt aus Dicarbonsäuren der Formel V2 oder einem amidbildenden Derivat davon. Dabei wird die wenigstens eine Aminoverbindung, bezogen auf 1 Mol der wenigstens einen Dicarbonsäure, in der Regel in einer Menge von mindestens 1 Mol, vorzugsweise von mindestens 1,05 Mol, insbesondere von über 1,1 Mol und besonders bevorzugt von über 1,25 Mol eingesetzt.

Die Umsetzungen gemäß der vorstehenden bevorzugten Ausführungsform werden vorzugsweise mit einer oder zwei verschiedenen und besonders bevorzugt mit einer Dicarbonsäure oder einem amidbildenden Derivat davon durchgeführt. Falls die Umsetzungen mit zwei verschiedenen Dicarbonsäuren oder amidbildenden Derivaten

davon durchgeführt werden, liegt deren Molverhältnis in der Regel im Bereich von 20:1 bis 1:1, vorzugsweise im Bereich von 15:1 bis 1:1 und insbesondere im Bereich von 10:1 bis 1:1.

In den Umsetzungen gemäß der vorstehenden bevorzugten Ausführungsform werden
5 die Dicarbonsäuren vorzugsweise ausgewählt aus Adipinsäure oder eines amidbildenden Adipinsäurederivats und Gemischen davon mit einer weiteren davon verschiedenen Dicarbonsäure V2 oder deren amidbildendem Derivat.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die wenigstens eine Aminoverbindung mit 2 primären Aminogruppen, vorzugsweise ausgewählt aus
10 Monomeren M1 und besonders bevorzugt aus Diaminen der Formel V1, umgesetzt mit wenigstens einer amidbildenden Verbindung, ausgewählt aus Monomeren M3, insbesondere aus Lactamen aliphatischer ω -Aminocarbonsäuren mit 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, und deren Mischungen mit Monomeren M2. Bei dieser Ausführungsform wird das wenigstens eine Monomer M3, bezogen auf 1 Mol der
15 wenigstens einen Aminoverbindung, vorzugsweise in einer Menge von über 3 Mol, insbesondere von über 6 Mol und besonders bevorzugt von über 12 Mol eingesetzt.

Die Monomere M3 werden bevorzugt ausgewählt aus den Lactamen aliphatischer ω -(C₄-C₆)-Aminocarbonsäuren und deren Mischungen mit einer oder mehreren Dicarbonsäuren bzw. deren amidbildenden Derivaten. Insbesondere ist das wenigstens
20 eine Monomer M3 Caprolactam. Falls die Umsetzungen gemäß der vorstehenden bevorzugten Ausführungsform mit einem Lactam und einer oder mehreren Dicarbonsäuren oder deren amidbildenden Derivaten durchgeführt werden, liegt das Molverhältnis von Lactam zu Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäurederivaten in der Regel im Bereich von 20:1 bis 1:10, vorzugsweise im Bereich von 15:1 bis 1:5 und
25 insbesondere im Bereich von 10:1 bis 1:2.

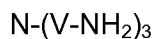
In den drei vorstehend beschriebenen Ausführungsformen haben die Begriffe Monomer M1, Diamin der Formel V1, amidbildendes Derivat einer Dicarbonsäure, Monomer M2, Monomer M3 und Lactam die zuvor definierten Bedeutungen und insbesondere die als bevorzugt genannten Bedeutungen.

30 Die Umsetzungen gemäß der beiden letztgenannten bevorzugten Ausführungsformen

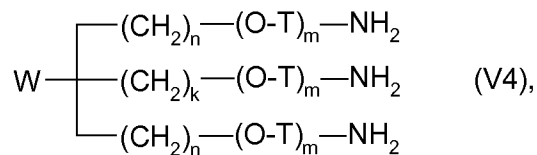
werden vorzugsweise durchgeführt mit einer Aminoverbindung, die 2 primäre Aminogruppen aufweist, oder mit zwei oder mehreren verschiedenen, insbesondere zwei verschiedenen Aminoverbindungen mit 2 primären Aminogruppen. Im Falle von zwei oder mehreren Aminoverbindungen mit 2 primären Aminogruppen wird die zweite und alle weiteren Aminoverbindungen bevorzugt ausgewählt aus Monomeren M1. In diesem Zusammenhang sind insbesondere solche Monomere M1 bevorzugt, die den Diaminen der Formel V1 entsprechen, wobei der Rest A vorzugsweise ausgewählt ist aus C₂-C₈-Alkandiyl, wie 1,4-Butandiyl, 1,5-Pentandiyl, 1,6-Hexandiyl oder 1,7-Heptandiyl, [(C₂-C₆)-Alkandiyl-NH]_o-(C₃-C₆)-alkandiyl mit voneinander unabhängig gewählten Alkandiyleinheiten und o = 1, 2 oder 3, wie N,N'-Bis-(3-Aminopropyl)-ethylendiamin, und (C₂-C₆)-Alkandiyl-O-[(C₂-C₆)-Alkandiyl-O]_r-(C₂-C₆)-Alkandiyl mit r = 1, 2, 3 oder 4, wie 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin oder 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin. Falls die Umsetzungen mit zwei verschiedenen Aminoverbindungen mit 2 primären Aminogruppen durchgeführt werden, liegt das Molverhältnis der beiden Aminoverbindungen in der Regel im Bereich von 20:1 bis 1:1, vorzugsweise im Bereich von 15:1 bis 1:1 und insbesondere im Bereich von 10:1 bis 1:1. Falls die Umsetzungen mit mehr als zwei verschiedenen Aminoverbindungen mit 2 primären Aminogruppen durchgeführt werden, liegt das Molverhältnis einer Aminoverbindung zur Summe aller übrigen Aminoverbindungen in der Regel im Bereich von 1:30 bis 1:1, vorzugsweise im Bereich von 1:20 bis 1:1 und insbesondere im Bereich von 1:15 bis 1:2.

In den Umsetzungen gemäß der beiden letztgenannten bevorzugten Ausführungsformen sind die Aminoverbindungen mit 2 primären Aminogruppen vorzugsweise ausgewählt aus 1,6-Diaminohexan und Gemischen davon mit mindestens einem weiteren, davon verschiedenen Diamin V1. Insbesondere bevorzugt sind die Aminoverbindungen mit 2 primären Aminogruppen ausgewählt unter 1,6-Diaminohexan und Gemischen davon mit einem weiteren, davon verschiedenen Diamin V1. Diese Umsetzungen können zudem in Gegenwart mindestens eines Triamins mit drei primären Aminogruppen durchgeführt werden. Bevorzugte Triamine sind ausgewählt unter Verbindungen der Formeln V3 und V4,

30



(V3),



- in denen V für einen bivalenten aliphatischen Rest und insbesondere für C₂-C₁₀-Alkandiyl steht, W für Wasserstoff oder einen aliphatischen Rest und insbesondere für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl steht, T für C₂-C₄-Alkandiyl, insbesondere für 1,2-Ethandiyl, 1,2-Propandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,2-Butandiyl, 1,3-Butandiyl, 1,4-Butandiyl oder 2-Methyl-1,2-propandiyl und speziell für 1,2-Ethandiyl oder 1,2-Propandiyl steht, n und k unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 und insbesondere für 0 oder 1 stehen, und m für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 und insbesondere von 3 bis 8 steht.
- 10 Falls die Umsetzungen in Gegenwart mindestens eines Triamins mit drei primären Aminogruppen durchgeführt werden, liegt das Molverhältnis des mindestens eines Triamins zur mindestens einen Aminoverbindung mit zwei primären Aminogruppen in der Regel im Bereich von 1:1 bis 1:50, vorzugsweise im Bereich von 1:3 bis 1:30 und insbesondere im Bereich von 1:10 bis 1:25.
- 15 Sofern mindestens ein Triamin mit drei primären Aminogruppen in den Umsetzungen zum Einsatz kommt, wird vorzugsweise nur ein solches Triamin in Kombination mit einer oder zwei, insbesondere einer Aminoverbindung mit 2 primären Aminogruppen verwendet.
- 20 Die Umsetzungen zu den die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern bildenden Polyamiden können in Analogie zu bekannten Verfahren des Standes der Technik durch Polykondensation der bivalenten Monomere erfolgen, wie beispielsweise in "Technische Polymere, Kapitel 4: Polyamide", Hrsg. L. Bottenbruch und R. Binsack, 1998, Hanser (München, Wien) beschrieben. Die Reaktionsbedingungen hängen naturgemäß von der Art und Funktionalität der
- 25 verwendeten Monomere ab.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung der Polyamide stellt die thermische Polykondensation dar. Dabei wird ein Monomerengemisch, das vorzugsweise Dicarbonsäuren und Diamine umfasst, bei vergleichsweise hohen Temperaturen, etwa

- im Bereich von 180 bis 350°C, insbesondere von 220°C bis 300°C und in der Regel erhöhten Drücken von 0,8 bis 30 bar, insbesondere 5 bis 20 bar, zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung kann in Substanz, in Lösung oder in Suspension erfolgen. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in einem für die Reaktion geeigneten
- 5 Lösungsmittel durch. Im Falle der Dicarbonsäuren und Diamine ist insbesondere Wasser als Lösungsmittel geeignet. Dabei liegt der Wasseranteil im Reaktionsgemisch üblicherweise bei 20 bis 80, insbesondere bei 30 bis 60 Massenprozent bezüglich der Monomereinwaage. Wird für die Umsetzung ein hoher Wasseranteil verwendet, der gegebenenfalls auch über den zuvor angegebenen oberen Bereichsgrenzen liegen
- 10 kann, können die Polyamide in wässriger Dispersion vorliegend erhalten werden. Eine solche Primärdispersion kann direkt einem der im Weiteren erläuterten Spinnverfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidfasern zugeführt werden. Umfasst das Monomerengemisch Lactame und Diamine, erfolgt die Herstellung der Polyamide vorzugsweise mittels hydrolytischer Polykondensation, die ebenfalls vorzugsweise in
- 15 einem Temperaturbereich von 180 bis 350°C, insbesondere von 220°C bis 300°C und Drücken von 0,8 bis 30 bar, insbesondere von 5 bis 20 bar durchgeführt wird. Dabei wird ein vergleichsweise kleiner Wasseranteil von 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12 Massenprozent bezüglich der Monomereinwaage verwendet, in dem das Lactam in der Regel in dispergierter Form vorliegt. Alternativ können Monomerengemische, die
- 20 Lactame umfassen, durch alkalische Polymerisation unter Wasserausschluss bei in der Regel etwas niedrigeren Temperaturen zu den Polyamiden umgesetzt werden. Werden Monomerkombinationen verwendet, die amidbildende Derivate von Diaminen oder Dicarbonsäuren umfassen, wie etwa Diisocyanate und Dicarbonsäuren, Diamine und Dicarbonsäuredichloride oder Diamine und Dinitrile, wird die
- 25 Polykondensationsreaktion vorzugsweise in Lösung und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

- Die Aufarbeitung der bei den vorgenannten Verfahren erhaltenen Rohprodukte erfolgt üblicherweise durch Trocknen und anschließendem Vermahlen zu einem Pulver oder durch Lösen etwa in einem mäßig polaren organischen Lösungsmittel, wie
- 30 beispielsweise Phenolen, Kresolen und Benzylalkohol, wobei das Lösungsmittel unter Umständen bereits hinsichtlich seiner Eignung für das Faserspinnverfahren, das im Anschluß verwendet werden soll, gewählt wird. Falls für das Spinnverfahren eine wässrige Dispersion der Polyamide eingesetzt werden soll, können die zuvor genannten Lösungen in organischen Lösungsmitteln durch Ausfällen mit sehr polaren

Lösungsmittel, wie Methanol, Wasser oder Aceton, und anschließend Dispergieren in Wasser, weiterverarbeitet werden. Eine für das Spinnverfahren zu verwendende Lösung der Polyamide in einem organischen Lösungsmittel, wie etwa Ameisensäure, kann auch ausgehend von dem zuvor erwähnten getrockneten und vermahlenden Rohprodukt oder von dem zuvor erwähnten Ausfällprodukt hergestellt werden. Die so erhaltenen Polyamide in Form einer Lösung in organischem Lösungsmittel oder einer wässrigen Dispersion können direkt in Faserspinnverfahren eingesetzt werden. Der gewichtsmittlere Partikeldurchmesser der in wässriger Dispersion vorliegenden Polyamide lässt sich mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, wie beispielsweise Siebanalyse oder Lichtstreuung, bestimmen und liegt typischerweise im Bereich von 1 nm bis 50 μm , vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 25 μm und insbesondere im Bereich von 20 nm bis 10 μm .

Zur Herstellung von Nano- und Mesofasern sind dem Fachmann eine Vielzahl an Verfahren bekannt, wobei dem elektrostatischen Spinnverfahren ("Elektrospinnen") derzeit die größte Bedeutung zukommt. Bei diesem Verfahren, welches beispielsweise von D.H. Reneker, H.D. Chun in Nanotechn. 7 (1996), Seite 216 f. beschrieben ist, wird üblicherweise eine Polymerschmelze oder eine Polymerlösung an einer als Elektrode dienenden Kante einem hohen elektrischen Feld ausgesetzt. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass die Polymerschmelze oder Polymerlösung in einem elektrischen Feld unter geringem Druck durch eine mit einem Pol einer Spannungsquelle verbundene Kanüle extrudiert wird. Aufgrund der dadurch erfolgenden elektrostatischen Aufladung der Polymerschmelze oder Polymerlösung entsteht ein auf die Gegenelektrode gerichteter Materialstrom, der sich auf dem Wege zur Gegenelektrode verfestigt. In Abhängigkeit von den Elektrodengeometrien werden mit diesem Verfahren Flächengebilde wie Vliese oder Ensembles geordneter Fasern erhalten. Eine ausführliche Darstellung des Elektrospinnverfahren findet sich auch in A. Greiner und J. Wendorff, Angew. Chemie Int. Ed., 2007, 119, 5770-5805. In dieser Publikation werden außerdem die Eigenschaften der mit diesem Verfahren hergestellten Fasern und deren möglichen Anwendungen beschrieben.

Ein weiteres geeignetes Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden, die aus Fasern aufgebaut sind, ist das Rotorspinn- oder Zentrifugenspinnverfahren. Beim diesem Verfahren wird das Ausgangsmaterial als Lösung oder feinteilige Dispersion in ein Feld mit Gravitationskräften eingebracht. Dazu wird das fluidisierte

Faserrohmaterial in ein Behältnis gegeben und das Behältnis in Rotation versetzt, wobei das Faserrohmaterial durch Zentripetal- oder Zentrifugalkräfte aus dem Behältnis in Form von Fasern ausgetragen wird. Die Fasern können anschließend durch Gasstrom abtransportiert und zu Flächengebilden zusammengelegt werden.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern und der solche Fasern enthaltenden erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Flächengebilde kann auf jede dem Fachmann bekannte Weise erfolgen. Hierzu sind insbesondere die vorstehend genannten Elektrosinn- und Rotorsinnverfahren geeignet.
- 10 Als besonders geeignet hat sich das Elektrosinn-Verfahrens erwiesen, mit dem die Polyamidfasern der Erfindung im Allgemeinen direkt in Form von erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Flächengebilden gewonnen werden können. Dazu werden die während des Elektrosinn-Verfahrens gebildeten Polymerfäden auf einem der zuvor genannten flächigen Träger oder auf einem Laufband abgelegt, zum Beispiel
- 15 auf einem Polypropylensubstrat, wobei sich durch Vermengen und ineinander Verwirbeln der Polymerfäden ein Flächengebilde ausbildet. Dabei ist es zum Beispiel möglich, das Elektrosinn-Verfahren so durchzuführen, dass mindestens zwei Spindüsen in einem Winkel zueinander angeordnet sind und sich die aus den Spindüsen austretenden Polymerfäden vor dem Auftreffen auf das Laufband
- 20 vermengen und ineinander verwirbeln.

- Verfahren werden bevorzugt, die das elektrostatische Verspinnen von im Wesentlichen wasserunlöslichen Polyamiden in Form von Lösungen in organischen Lösungsmitteln oder in Form wässriger Dispersionen ermöglichen. Hinsichtlich des elektrostatischen Verspinnens von wässrigen kolloidalen Polymerdispersionen offenbaren die
- 25 internationalen Patentanmeldungen WO 2006/089522 und WO 2009/074630 geeignete Verfahren. Als organische Lösungsmittel zur Herstellung von Polyamidlösungen für den Einsatz im Elektrosinnverfahren werden bevorzugt polare bis sehr polare organische Lösungsmittel, insbesondere Ameisensäure und Essigsäure, speziell Ameisensäure, verwendet.

- 30 Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß verwendeten Polyamidfasern sowie die erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß

verwendeten Flächengebilde mittels Elektrosplein-Verfahren hergestellt, die einer der beiden folgenden Varianten entsprechen.

- Variante 1: Die Formulierung in Form einer Lösung, einer kolloidalen Dispersion oder einer Schmelze eines Polyamids oder Polyamidgemisches wird in ein elektrisches Feld mit der Stärke von im Allgemeinen zwischen 0,01 bis 10 kV/cm, vorzugsweise zwischen 1 und 6 kV/cm und insbesondere zwischen 2 und 4 kV/cm, eingebracht, indem sie aus einer oder mehreren Kanülen unter geringem Druck ausgepresst wird. Sobald die elektrischen Kräfte die Oberflächenspannung der Tropfen an der Kanülenspitze(n) übersteigen, erfolgt der Massentransport in Form eines Jets auf die gegenüberliegende Elektrode. Das gegebenenfalls vorliegende Lösungsmittel verdampft im Zwischenelektrodenraum und der Feststoff der Formulierung liegt dann in Form von Fasern auf der Gegenelektrode vor. Das Splein kann in beiden vertikalen Richtungen (von unten nach oben und von oben nach unten) und in horizontaler Richtung erfolgen.
- Variante 2: Diese Variante wird mit einer Anlage, die einen Zylinder bzw. eine Walze umfasst, wie beispielsweise die Anlage "Nanosplein" der Firma Elmarco (Tschechische Republik), durchgeführt. Die Formulierung in Form einer Lösung, einer Dispersion oder einer Schmelze eines Polyamids oder Polyamidgemisches befindet sich entweder in einem Behälter, in dem eine Metallwalze permanent rotiert, oder wird auf die Walze mittels einer separaten Vorrichtung dosiert. Die Walze kann glatt, strukturiert oder mit Metalldrähten versehen sein. Die Walzenoberfläche ist zumindest teilweise ständig mit einem Teil der Formulierung bedeckt. Das elektrische Feld zwischen der Walze und der Gegenelektrode, die sich in der Regel oberhalb der Walze befindet, bewirkt, dass von der auf der Walze befindlichen Formulierung zunächst flüssige Jets ausgebildet werden, die dann auf dem Weg zur Gegenelektrode, durch Verdampfen des Lösungsmittels bzw. Erkalten der Schmelze, zu Polyamidfasern erstarren. Das gewünschte Polyamidfasern enthaltene Flächengebilde entsteht auf einem flächigen Träger (z. B. Polypropylen, Polyester oder Cellulose), der sich zwischen den beiden Elektroden befindet bzw. zwischen den beiden Elektroden durchläuft. Das elektrische Feld hat im Allgemeinen die in Variante 1 angegebene Stärke. Besonders bevorzugt hat das elektrische Feld hier ebenfalls eine Stärke von etwa 2 kV/cm bis 4 kV/cm. Das Splein kann in beiden vertikalen Richtungen (von unten nach oben und von oben nach unten) und in horizontaler Richtung erfolgen.

In einem optionalen nachfolgenden Verfahrensschritt können die nach den Verfahren der Varianten 1 und 2 erhaltenen Faserflächengebilde bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur oder Glasübergangstemperatur behandelt werden, um die Fasern an den Kreuzpunkten zu verbinden. Falls eine Formulierung in Form einer Dispersion
5 verwendet wird, können durch den vorgenannten optionalen Verfahrensschritt außerdem die eventuell zunächst beim Elektrosplennen aus den Jets gebildeten Aneinanderreihungen von Polyamidpartikel oder von kurzen Polyamidfasern zu erfindungsgemäßen Polyamidfasern verbunden werden.

Die Polyamidfasern können im Rahmen eines manuellen oder maschinellen Wasch-
10 beziehungsweise Reinigungsverfahrens der Waschlösung separat, beispielsweise als Bestandteil eines Waschzusatzmittels, zugesetzt werden. Sie werden vorzugsweise als Bestandteil eines Vorbehandlungsmittels in einem dem eigentlichen Waschvorgang vorgelagerten Schritt mit dem Textil in Kontakt gebracht oder werden weiterhin vorzugsweise als Bestandteil eines Wasch- oder Reinigungsmittels in die Wasch- oder
15 Reinigungslösung eingebracht.

Ein Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm beträgt, als Additive in Textilwaschmittelzusammensetzungen. Das Polyamid und die daraus bestehenden Fasern weisen dabei die zuvor genannten Eigenschaften,
20 insbesondere die als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Eigenschaften auf. Auch der Einsatz derartiger Polyamidfasern in einem Wäschevorbehandlungsschritt ist möglich, wobei dann das polyamidhaltige Vorbehandlungsmittel vorzugsweise nicht ausgewaschen wird, sondern auf dem anschließend zu waschenden Textil verbleibt und zusammen mit diesem in die
25 Waschlauge gelangt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbschützendes Wasch-, Waschzusatz-, Wäschevorbehandlungs- oder Reinigungsmittel, enthaltend einen Farbübertragungsinhibitor in Form von zuvor beschriebenen, aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm
30 beträgt, neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.

Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 20 Gew.-%,

insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, der Polyamidfasern. Die Einarbeitung in die jeweilige Formulierung erfolgt in an sich bekannter Weise, wobei die Polyamidfasern in Form der ungebundenen Fasern oder in Form der erfindungsgemäßen Flächengebilde eingesetzt werden können. Die ungebundenen Fasern verbleiben in der Regel in der
5 Waschlauge und werden von den zu waschenden Textilien getrennt, indem sie mit der Waschlauge ausgetragen werden.

Die Polyamidfasern leisten bei beiden eingangs angesprochenen Aspekten der Farbkonstanz einen Beitrag, das heißt sie vermindern sowohl das Verfärben als auch die Verblassung, wenn auch der Effekt der Verhinderung des Anfärbens, insbesondere
10 beim Waschen weißer Textilien, am stärksten ausgeprägt ist. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm beträgt, zur Vermeidung der Veränderung des Farbeindrucks von Textilien bei deren Wäsche in insbesondere tensidhaltigen wässrigen Lösungen. Unter der Veränderung des
15 Farbeindrucks ist dabei keineswegs der Unterschied zwischen verschmutztem und sauberem Textil zu verstehen, sondern der Farbunterschied zwischen jeweils sauberem Textil vor und nach dem Waschvorgang.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von gefärbten Textilien in tensidhaltigen wässrigen Lösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist,
20 dass man eine tensidhaltige wässrige Lösung einsetzt, welche die zuvor beschriebenen, aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm beträgt, enthält. In einem solchen Verfahren ist es möglich, zusammen mit dem gefärbten Textil auch weiße beziehungsweise ungefärbte Textilien zu waschen, ohne dass das weiße beziehungsweise ungefärbte Textil
25 angefärbt wird. Die Konzentration der Polyamidfasern in der tensidhaltigen wässrigen Lösung beträgt dabei vorzugsweise 0,025 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,2 g/l bis 2,5 g/l.

Ein erfindungsgemäßes Mittel kann neben dem genannten farbübertragungs-
inhibierenden Wirkstoff gewünschtenfalls noch zusätzlich einen bekannten
Farbübertragungsinhibitor, diesen dann vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis
30 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, enthalten, der in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist. Brauchbar sind

sowohl Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000, N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Polyvinylloxazolidone, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von

5 Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Eingesetzt werden können aber auch enzymatische Systeme, umfassend eine Peroxidase und Wasserstoffperoxid beziehungsweise eine in Wasser Wasserstoffperoxid-liefernde Substanz. Der Zusatz einer Mediatorverbindung für die Peroxidase, zum Beispiel eines Acetosyringons, eines Phenolderivats oder eines Phenothiazins oder Phenoxazins, ist in diesem Fall

10 bevorzugt, wobei noch zusätzlich obengenannte konventionelle polymere Farbübertragungsinhibitorwirkstoffe eingesetzt werden können. Polyvinylpyrrolidon weist zum Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise eine durchschnittliche Molmasse im Bereich von 10 000 g/mol bis 60 000 g/mol, insbesondere im Bereich von 25 000 g/mol bis 50 000 g/mol auf. Unter den Copolymeren sind solche aus

15 Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen Molmasse im Bereich von 5 000 g/mol bis 50 000 g/mol, insbesondere 10 000 g/mol bis 20 000 g/mol bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Mittel, die fest oder flüssig sein können und insbesondere als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen

20 oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß eingesetzten Wirkstoff im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Mittel können insbesondere Builder-substanzen, oberflächenaktive Tenside, Bleichmittel auf Basis organischer und/oder anorganischer Persauerstoffverbindungen, Bleichaktivatoren, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und

25 weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe enthalten. Dabei ist erfindungsgemäß auch möglich, die Polyamidfasern auf einen flächigen Träger, insbesondere ein wasserunlösliches Tuch, aufzubringen oder sie, gegebenenfalls mit weiteren der üblichen Inhaltsstoffe von

30 Wasch- oder Reinigungsmitteln, in einen Beutel aus wasserunlöslichem aber wasserdurchlässigem Material einzubringen, oder aus dem in Faserform vorliegenden Polyamid ein insbesondere tuchförmiges Flächengebilde, beispielsweise ein Gewebe oder ein Vlies, oder einen anderen Formkörper wie beispielsweise eine Kugel oder einen Würfel herzustellen, und es so als Additiv oder als Bestandteil eines Additivs im

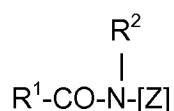
Wasch- oder Reinigungsvorgang einzusetzen. Alternativ zur letztgenannten Ausführungsform kann das faserförmige Polyamid oder ein dieses enthaltendes Mittel portionsweise verpackt in ein wasserlösliches Material, zum Beispiel eine Polyvinylalkohol-Folie, in den Wasch- oder Reinigungsprozess eingebracht werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Mittel können ein Tensid oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische, aber auch kationische, zwitterionische und amphotere Tenside in Frage kommen.

- Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten
10 Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauch-
15 bar.

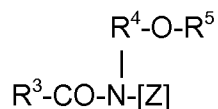
- Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise
20 lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen
25 gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohole mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine
30 gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt

werden. Beispiele hierfür sind (Talg-)Fettalkohole mit 14 EO, 16 EO, 20 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Insbesondere in Mitteln für den Einsatz in maschinellen Verfahren werden üblicherweise extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere bekannt schaumarme nichtionische Tenside verwenden, wie zum Beispiel C₁₂-C₁₈-Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylen-glykalmischether. Besonders bevorzugt sind auch die hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole, wie sie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 300 305 beschrieben sind, sogenannte Hydroxymischether. Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl – die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der nachstehend wiedergegebenen Formel,



in der R¹CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der nachstehend wiedergegebenen Formel,



- in der R³ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12
- 5 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R⁵ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁-C₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei
- 10 Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuckers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise durch Umsetzung mit Fett-
- 15 säuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind
- 20 alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die
- 25 Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im Allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer"
- 30 voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, dass die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im Allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Aus-
- 35 nahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartig "dimere",

sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so dass sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Zu den bevorzugten Aniontensiden gehören auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden, und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈- bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Zusammen mit diesen Seifen oder als Ersatzmittel für Seifen können auch die bekannten Alkenylbernsteinsäuresalze eingesetzt werden.

Die anionischen Tenside, einschließlich der Seifen, können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

- 5 Geeignete kationische Tenside sind beispielsweise Mono- und Di-(C₇-C₂₅-alkyl)dimethylammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C₈-C₂₂-Carbonsäuren verestert sind.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate und amphotere Imidazoliumverbindungen.

- 10 Tenside sind in erfindungsgemäßen Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

- Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den
- 15 wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere
- 20 Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)Carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, polymere
- 25 Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 3 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 30 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von
- 30 30 000 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Handelsübliche Produkte sind zum Beispiel Sokalan® CP 5, CP 10 und PA 30 der Firma BASF. Geeignete, wenn auch weniger be-

vorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als

5 Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einen veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten, wobei sich das erste saure Monomer von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)Acrylsäure, ableitet und das zweite saure Monomer ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure ist, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat

10 einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

15

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

20

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

25 Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in

30 Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, allein oder in Mischungen, beispielsweise in Form eines Co-

Kristallisats aus den Zeolithen A und X (Vegobond® AX, ein Handelsprodukt der Condea Augusta S.p.A.), bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 22, insbesondere 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 33 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Kristalline schichtförmige Silikate der oben angegebenen Formel (I) werden von der Fa. Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben, z. B. Na-SKS-1 (Na₂Si₂₂O₄₅ · xH₂O, Kenyait), Na-SKS-2 (Na₂Si₁₄O₂₉ · xH₂O, Magadiit), Na-SKS-3 (Na₂Si₈O₁₇ · xH₂O) oder Na-SKS-4 (Na₂Si₄O₉ · xH₂O, Makatit). Von diesen eignen sich vor allem Na-SKS-5 (α-Na₂Si₂O₅), Na-SKS-7 (β-Na₂Si₂O₅, Natrosilit), Na-SKS-9 (NaHSi₂O₅ · 3H₂O), Na-SKS-10

- ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 ($\text{t-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 ($\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel setzt man ein granulares Compound aus kristallinem Schichtsilikat und Citrat, aus kristallinem Schichtsilikat und oben genannter
- 5 (co-)polymerer Polycarbonsäure, oder aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es beispielsweise unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 75 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% enthalten.

- Als für den Einsatz in erfindungsgemäßen Mitteln geeignete
- 10 Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, zu denen Perborat, Percarbonat, Persilikat und/oder Persulfat wie Caroat gehören, in Betracht.
- 15 Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Falls ein erfindungsgemäßes Mittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden. Der Zusatz geringer Mengen bekannter
- 20 Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann zweckdienlich sein.

- Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere
- 25 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-
- 30 2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsul-

fonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zucker-
5 derivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Die hydrophil substituierten Acylacetale und die Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller
10 Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren können, insbesondere bei Anwesenheit obengenannter Wasserstoffperoxid-liefernder Bleichmittel, im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten sein, fehlen bei Einsatz von Percarbonsäure als alleinigem Bleichmittel jedoch
15 vorzugsweise ganz.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Amylasen,
20 Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Pullulanasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Oxidasen, Laccasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus lentus*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes*, *Pseudomonas cepacia* oder *Coprinus cinereus* gewonnene enzy-
25 matische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, enthalten. Falls das erfindungsgemäße Mittel Protease enthält, weist es vorzugsweise eine pro-
30 teolytische Aktivität im Bereich von etwa 100 PE/g bis etwa 10 000 PE/g, insbesondere 300 PE/g bis 8000 PE/g auf. Falls mehrere Enzyme in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzt werden sollen, kann dies durch Einarbeitung der zwei oder mehreren separaten beziehungsweise in bekannter Weise separat konfektionierten Enzyme oder

durch zwei oder mehrere gemeinsam in einem Granulat konfektionierte Enzyme durchgeführt werden.

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

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

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

Erfindungsgemäße Textilwaschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten, obgleich sie für den Einsatz als Colorwaschmittel vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig
5 aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolamino-Gruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylamino-Gruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-
10 Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Verfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil
15 an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet,
20 zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

25 Die Herstellung erfindungsgemäßer fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Enzyme und eventuelle weitere thermisch empfindliche Inhaltsstoffe wie zum Beispiel Bleichmittel gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von
30 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Mitteln in Tablettenform, die einphasig oder mehrphasig, einfarbig oder mehrfarbig und insbesondere aus einer Schicht oder aus

- mehreren, insbesondere aus zwei Schichten bestehen können, geht man vorzugsweise derart vor, dass man alle Bestandteile – gegebenenfalls je einer Schicht – in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen, beispielsweise Exzenterpressen oder Rundläuferpressen, mit Presskräften
- 5 im Bereich von etwa 50 bis 100 kN, vorzugsweise bei 60 bis 70 kN verpresst. Insbesondere bei mehrschichtigen Tabletten kann es von Vorteil sein, wenn mindestens eine Schicht vorverpresst wird. Dies wird vorzugsweise bei Presskräften zwischen 5 und 20 kN, insbesondere bei 10 bis 15 kN durchgeführt. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend
- 10 schnell lösliche Tabletten mit Bruch- und Biegefestigkeiten von normalerweise 100 bis 200 N, bevorzugt jedoch über 150 N. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 g bis 50 g, insbesondere von 15 g bis 40 g auf. Die Raumform der Tabletten ist beliebig und kann rund, oval oder eckig sein, wobei auch Zwischenformen möglich sind. Ecken und Kanten sind vorteilhafterweise abgerundet.
- 15 Runde Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 30 mm bis 40 mm auf. Insbesondere die Größe von eckig oder quaderförmig gestalteten Tabletten, welche überwiegend über die Dosiervorrichtung beispielsweise der Geschirrspülmaschine eingebracht werden, ist abhängig von der Geometrie und dem Volumen dieser Dosiervorrichtung. Beispielhaft bevorzugte Ausführungsformen weisen eine Grundfläche
- 20 von (20 bis 30 mm) x (34 bis 40 mm), insbesondere von 26x36 mm oder von 24x38 mm auf.

- Flüssige beziehungsweise pastöse erfindungsgemäße Mittel in Form von übliche Lösungsmittel, insbesondere Wasser, enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen
- 25 automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Beispiele

Beispiel 1: Methoden zur Ermittlung analytischer Kennzahlen

a) Bestimmung des Anteils an basischen Aminogruppen in den Polyamiden (AEG)

Die genau eingewogene Probe wurde in einem Phenol/Methanol-Gemisch gelöst und mit Salzsäurelösung (0,02 N) potentiometrisch titriert. Aus dem Verbrauch bis zum Wendepunkt der Titrationskurve und einem entsprechenden Blindwert des reinen Lösemittels wurde die Anzahl der titrierbaren Aminogruppen berechnet.

5 b) Bestimmung des Anteils an Carboxylendgruppen in den Polyamiden (CEG)

- In Abhängigkeit von der zu erwartenden Menge an Carboxylendgruppen wurden Proben von 0,8 bis 2,0 g Polyamid jeweils in 25 ml Benzylalkohol unter Rückfluss aufgelöst. Nach dem vollständigen Lösen der Proben wurde jeweils 0,5 ml Kresol-Rot zugegeben. Per visueller Titration mit einer Lösung von Kaliumhydroxid in Ethanol (0,5 N) wurde die Menge an terminalen Carboxylgruppen bestimmt, wobei zur Endpunktbestimmung der Farbumschlag von gelb nach violett diente. Zur Korrektur der ermittelten Werte wurde ein Blindwert analog zu obiger Vorgehensweise bestimmt, mit dem Unterschied, dass keine Polyamidprobe zugesetzt wurde.
- 10

c) Bestimmung der spezifischen BET-Oberflächen

- 15 Die Bestimmungen nach der BET-Methode wurden mit dem Gerät "Autosorb Automated Gas Sorption" (Quantachrome) durchgeführt, wobei Stickstoff als Adsorbat diente. Die Aktivierungstemperatur lag im Bereich von 80 bis 120°C und die Adsorption des Stickstoffs erfolgte bei seiner Siedetemperatur (77 K).

Beispiel 2: Herstellung von Polyamiden

20 Polymer A:

Ein Polyamid 6, hergestellt aus Caprolactam, das mit einem Zusatz von Hexamethyldiamin geregelt ist und für das sich folgende Endgruppenbilanzen ergeben:

AEg = 80 mmol/kg

25 CEG = 45 mmol/kg

Polymer B:

Ein Polyamid 6.6, hergestellt aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, das mit einem Überschuss von Hexamethyldiamin geregelt ist und für das sich folgende Endgruppenbilanzen ergeben:

AEg = 100 mmol/kg

5 CEG = 36 mmol/kg

Polymer C:

400,0 g Caprolactam, 85,71 g wässrige Hexamethyldiamin-Lösung (71,4 Gew.-%) und 16,0 g Wasser wurden in einen Druckreaktor eingewogen. Der Kessel wurde mehrmals mit Stickstoff gespült, dann verschlossen und auf 270 °C Außentemperatur
10 aufgeheizt (ca. 260°C Innentemperatur). Die Reaktion wurde bei ca. 260 °C Innentemperatur und 16 bar für 15 Minuten gehalten, der Druck dann innerhalb einer Stunde auf Umgebungsdruck entspannt und anschließend 120 Minuten mit Stickstoffstrom-Spülung bei 260 °C Innentemperatur nachkondensiert. Schließlich wurde das Polymer durch Anlegen eines Stickstoff-Überdrucks aus dem Reaktor
15 ausgefahren.

AEg = 1700 mmol/kg

CEG = 9 mmol/kg

Polymer D:

Ein Polyamid 6.6, hergestellt aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, wobei die
20 Komponenten im äquimolaren Verhältnis eingesetzt wurden, das folgende Endgruppenbilanzen aufweist:

AEg = 43 mmol/kg

CEG = 45 mmol/kg

Beispiel 3: Herstellung von Polyamidpartikeln

Die Herstellung der Polyamidpartikel erfolgte durch Kryomahlung der im Vakuum bei 80°C für 3 Tage getrockneten Polymere A, B, C bzw. D in einer Laborzentrifugalmühle. Die mittlere Partikelgröße (Gewichtsmittel des Partikeldurchmessers) der dabei erhaltenen Polyamidpulver lag bei etwa 220 µm.

Poröse Partikel des Polymers E (= Polyamid 12, Vestamid® L1670 der Fa. Evonik) wurden durch Fällung hergestellt (siehe WO2009/127587). Polyamid 12 wurde dazu in Phenol gelöst und durch intensives Mischen aus Ethanol/Ethylenglykol/Glycerin (analog der Beschreibung der WO2009/127587) gefällt. Die Analyse der Endgruppenbilanz ergab:

AEg = 40 mmol/kg

CEg = 35 mmol/kg

Die mittlere Teilchengröße der porösen Partikel des Polymers E wurde zu 26 µm bestimmt, die BET-Oberfläche lag bei 9 m²/g.

Beispiel 4: Herstellung von Polyamid-Vliesen

a) Vlies aus Polymer A (= FA)

Für die Herstellung des Vlieses wurde eine Lösung von 6,02 g Polymer A in 264 g Ameisensäure (98-100%, p.a.) verwendet (2,2 Gew.-%ige Lösung). Das eingesetzte Polymer A hatte einen Anteil an AEG von 87 mmol/kg und einen Anteil an CEG von 48 meq/kg.

Die Lösung des Polymer A wurde mit der Nanospider-Apparatur der Firma Elmarco nach der vorgenannten Variante 2 versponnen. Die eingesetzte Lösung befand sich in einem Behälter, in dem eine Spinnelektrode (Walze) permanent rotierte. Die Spinnelektrode war in diesem Fall eine Elektrode auf Basis von Metalldrähten. Dabei befand sich ein Teil der Formulierung beständig auf der Oberfläche der Drähte. Das elektrische Feld zwischen der Walze und der Gegenelektrode (oberhalb der Walze) bewirkte, dass sich aus der Formulierung erst flüssige Jets ausbildeten, die dann auf

dem Weg zur Gegenelektrode vorhandenes Lösungsmittel verlieren bzw. erstarren. Das gewünschte Vlies aus Polyamid-Nanofasern entstand auf einem Polypropylen-Träger, der zwischen den beiden Elektroden vorbeizog.

Folgende Parameter wurden benutzt:

- 5 Temperatur: 24°C
- Rel. Luftfeuchte: 28 %
- Spannung: 82 kV
- Spinnenelektrode: 12-Draht-Elektrode
- Elektrodenabstand: 20 cm
- 10 Elektroden-Spin: 23 Hz
- Vorschub des Trägersubstrats: 19 Hz

Es wurde auf dem Polypropylen-Träger ein aus Polymer A bestehendes Vlies hergestellt. Die elektronenmikroskopische Analyse des Vlieses ergab, dass es aus Fasern mit einem mittleren Durchmesser von 160 ± 30 nm aufgebaut war.

- 15 b) Vlies aus Polymer B (= FB), Vlies aus Polymer D (= FD)

Für die Herstellung des Vlieses wurde eine Lösung von 6,02 g Polymer B bzw. von 6,05 g Polymer D in 264 g Ameisensäure (98-100%, p.a.) verwendet (2,2 Gew.-%ige Lösung).

- 20 Die Lösung des Polymers wurde mit der Nanospider-Apparatur der Firma Elmarco nach der vorgenannten Variante 2 versponnen. Die eingesetzte Lösung befand sich in einem Behälter, in dem eine Spinnenelektrode (Walze) permanent rotierte. Die Spinnenelektrode war in diesem Fall eine Elektrode auf Basis von Metalldrähten. Dabei befand sich ein Teil der Formulierung beständig auf der Oberfläche der Drähte. Das elektrische Feld zwischen der Walze und der Gegenelektrode (oberhalb der Walze)
- 25 bewirkte, dass sich aus der Formulierung erst flüssige Jets ausbildeten, die dann auf dem Weg zur Gegenelektrode vorhandenes Lösungsmittel verlieren bzw. erstarren. Das gewünschte Vlies aus Polyamid-Nanofasern entstand auf einem Polypropylen-Träger, der zwischen den beiden Elektroden vorbeizog.

Folgende Parameter wurden benutzt:

Temperatur: 24°C

Rel. Luftfeuchte: 30 %

Spannung: 82 kV

Spinnelektrode: 12-Draht-Elektrode

5 Elektrodenabstand: 20 cm

Elektroden-Spin: 24 Hz

Vorschub des Trägersubstrats: 19 Hz

Es wurde auf dem Polypropylen-Träger ein aus dem entsprechenden Polymer bestehendes Vlies hergestellt. Die elektronenmikroskopische Analyse des Vlieses
10 ergab, dass es in beiden Fällen aus Fasern mit einem mittleren Durchmesser von 140 $\pm$ 40 nm aufgebaut war.

c) Vlies aus Fasern bestehend aus einer Mischung von Polymer B und Polymer C (= FC)

Zunächst wurden jeweils 20-Gew.-%ige Lösungen in Ameisensäure (98-100%, p.a.)
15 von dem zuvor beschriebenen Polymer B und Polymer C angefertigt. Für die Herstellung des Vlieses wurde eine Mischung aus 225 g der Polymer-B-Lösung und 25 g der Polymer-C-Lösung (Gewichtsverhältnis von Polymer B zu Polymer C von 9:1) verwendet.

Die Mischung wurde mit der Nanospider-Apparatur der Firma Elmarco wie
20 vorhergehend beschrieben versponnen.

Folgende Parameter wurden benutzt:

Temperatur: 24°C

Rel. Luftfeuchte: 35 %

Spannung: 82 kV

25 Spinnelektrode: 6-Draht-Elektrode

Elektrodenabstand: 25 cm

Elektroden-Spin: 47 Hz

Vorschub des Trägersubstrats: manuell

Das so hergestellte Vlies (= FC), das sich auf dem Polypropylensubstrat befand, wies eine BET-Oberfläche von $7 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Die elektronenmikroskopische Analyse des Vlieses ergab, dass es aus Fasern mit einem mittleren Durchmesser von $140 \pm 30 \text{ nm}$ aufgebaut war.

5 d) Vlies aus Polymer E (= FE)

Für die Herstellung des Vlieses wurde eine Lösung von 6,02 g Polymer E in 264 g Ameisensäure (98-100%, p.a.) verwendet (2,2 Gew.-%ige Lösung).

Die Lösung von Polymer E wurde mit der Nanospider-Apparatur der Firma Elmarco nach der vorgenannten Variante 2 versponnen. Die eingesetzte Lösung befand sich in
10 einem Behälter, in dem eine Spinn Elektrode (Walze) permanent rotierte. Die Spinn Elektrode war in diesem Fall eine Elektrode auf Basis von Metalldrähten. Dabei befand sich ein Teil der Formulierung beständig auf der Oberfläche der Drähte. Das elektrische Feld zwischen der Walze und der Gegenelektrode (oberhalb der Walze) bewirkte, dass sich aus der Formulierung erst flüssige Jets ausbildeten, die dann auf
15 dem Weg zur Gegenelektrode vorhandenes Lösungsmittel verlieren bzw. erstarren. Das gewünschte Vlies aus Polyamid-Nanofasern entstand auf einem Polypropylen-Träger, der zwischen den beiden Elektroden vorbeizog.

Folgende Parameter wurden benutzt:

- Temperatur: 24°C
20 Rel. Luftfeuchte: 31 %
Spannung: 82 kV
Spinn Elektrode: 12-Draht-Elektrode
Elektrodenabstand: 20 cm
Elektroden-Spin: 23 Hz
25 Vorschub des Trägersubstrats: 19 Hz

Es wurde auf dem Polypropylen-Träger ein aus Polymer E bestehendes Vlies hergestellt. Die elektronenmikroskopische Analyse des Vlieses ergab, dass es aus Fasern mit einem mittleren Durchmesser von $135 \pm 35 \text{ nm}$ aufgebaut war.

Beispiel 4: Farbübertragungsinhibierung

Aus einem farbübertragungsinhibitorfreien flüssigen Waschmittel W1 (5 g/l) wurde eine Waschlauge erzeugt, der die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Farbtexilien zugesetzt wurden und mit der weißen Textilstücke (6 cm x 16 cm) aus Baumwolle (Krefelder Standard) oder Polyamid (EMPA 406) bei 60 °C 30 Minuten lang behandelt wurden. Außerdem wurden ansonsten gleiche Waschlauen, die zusätzlich zum Mittel W1 die wie oben beschrieben hergestellten Polyamidfaservliese FA, FB, FC, FD oder FE (jeweils 2,5 g/l) oder zum Vergleich die wie oben beschrieben hergestellten teilchenförmigen Polyamide A, B, C, D oder E in gleicher Menge enthielten, unter den gleichen Bedingungen getestet. Das Anbluten der weißen Begleittexilien wurde gemäß der DIN EN ISO 105-A04 auf einer Skala von 1 (starkes Anfärben) bis 5 (kein Anfärben) bewertet. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse angegeben.

<i>Basis-polymer</i>		W1 ¹⁾	+ FE	+ E ¹⁾	+ FA	+ A ¹⁾
AEG / mmol/kg		-	40	40	80	80
CEG / mmol/kg		-	35	35	45	45
BET / m ² /g		-	8	9	19	16
<i>Waschver-suche</i>	<i>Farbtextil</i>					
Baumwolle	0,5 g EMPA 134	2,0	2,5	2,2	2,8	2,0
Baumwolle	0,3 g EMPA 131	4,3	4,5	4,4	4,8	4,4
Polyamid	0,5 g EMPA 134	3,0	3,6	3,2	4,4	3,5
Polyamid	0,3 g EMPA 131	1,8	2,2	2,1	2,9	1,9
Polyamid	1 g AISE 41-30	3,4	3,5	3,5	3,9	3,5

<i>Basis-polymer</i>		+ FD	+ D ¹⁾	+ FB	+ B ¹⁾	+ FC	+ C ¹⁾
AEG / mmol/kg		43	43	100	100	ca. 260	1700
CEG / mmol/kg		45	45	36	36	ca. 33	9
BET / m ² /g		n. b.	n. b.	15	13	7	n. b.
<i>Waschversuche</i>	<i>Farbtextil</i>						
Baumwolle	0,5 g EMPA 134	2,6	2,0	2,9	1,9	4,4	3,6
Baumwolle	0,3 g EMPA 131	4,6	4,3	4,9	4,3	4,9	4,5
Polyamid	0,5 g EMPA 134	3,9	3,2	4,3	3,3	4,6	4,0
Polyamid	0,3 g EMPA 131	3,0	1,8	3,6	1,8	4,3	3,1
Polyamid	1 g AISE 41-30	3,9	3,5	4,1	3,6	4,6	3,8

¹⁾ = Vergleichsbeispiel

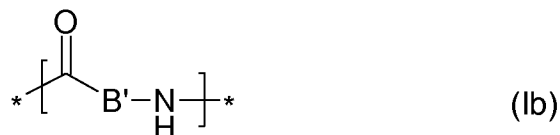
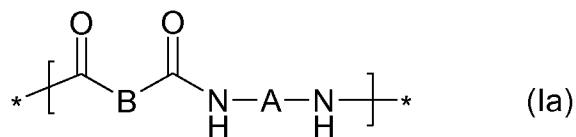
n. b. = nicht bestimmt

- Man erkennt, dass im Vergleich zum Waschmittel ohne Zusatz der Polyamide und zum
- 5 Waschmittel mit Zusatz von Polyamiden in Teilchenform die weißen Textilien beim Waschen mit dem Zusatz der Polyamidvliese weniger angefärbt wurden. Dieser Effekt wird verstärkt, wenn Polyamidvliese eingesetzt werden, die einen höheren Anteil an Aminoendgruppen besitzen.

Patentansprüche

1. Wasch-, Waschzusatz-, Wäschevorbehandlungs- oder Reinigungsmittel,
enthaltend einen Farbübertragungsinhibitor in Form von aus wasserunlöslichem
Polyamid bestehenden Fasern, deren mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm
5 beträgt, neben üblichen mit diesem Bestandteil verträglichen Inhaltsstoffen.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,05 Gew.-% bis
20 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, der Polyamidfasern enthält.
3. Verwendung von aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren
mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm beträgt, als Additive in
10 Textilwaschmittelzusammensetzungen.
4. Verwendung von aus wasserunlöslichem Polyamid bestehenden Fasern, deren
mittlerer Durchmesser nicht mehr als 2 µm beträgt, zur Vermeidung der
Übertragung von Textilfarbstoffen von gefärbten Textilien auf ungefärbte oder
andersfarbige Textilien bei deren gemeinsamer Wäsche in insbesondere
15 tensidhaltigen wässrigen Lösungen, oder zur Vermeidung der Veränderung des
Farbeindrucks von Textilien bei deren Wäsche in insbesondere tensidhaltigen
wässrigen Lösungen.
5. Verfahren zum Waschen von gefärbten Textilien in tensidhaltigen wässrigen Lö-
sungen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine tensidhaltige wässrige Lösung
20 einsetzt, die aus wasserunlöslichem Polyamid bestehende Fasern, deren mittlerer
Durchmesser nicht mehr als 2 µm beträgt, enthält.
6. Mittel, Verwendung oder Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
worin die Polyamidfasern in Form eines Flächengebildes, insbesondere eines
Vlieses oder Gewebes, vorliegen.
- 25 7. Mittel, Verwendung oder Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei die Polyamidfasern wenigstens eines, insbesondere wenigstens 2, 3 oder 4
der folgenden Merkmale i) bis iv) aufweisen:

- i) der mittlere Durchmesser der Polyamidfasern liegt im Bereich von 10 nm bis 1000 nm;
- ii) die Polyamidfasern weisen eine BET-Oberfläche im Bereich von 0,5 bis 50 g/m² auf;
- 5 iii) die die Polyamidfasern bildenden Polyamide weisen Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen und einen Gehalt an Aminogruppen von wenigstens 40 mmol/kg auf;
- iv) die die Polyamidfasern bildenden Polyamide weisen Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen auf, wobei sie einen Gehalt an
- 10 Carboxylgruppen aufweisen, der kleiner als 100 meq/kg ist und wenigstens 10 meq/kg unter dem Gehalt an Aminogruppen liegt.
8. Mittel, Verwendung oder Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die die Polyamidfasern bildenden Polyamide ausgewählt werden aus Polymeren, die im Wesentlichen aus den folgenden Wiederholungseinheiten Ia und Ib aufgebaut sind,
- 15



in denen

- A ausgewählt ist aus Alkandiylresten mit 2 bis 20 C-Atomen, worin 1, 2, 3, 4 oder 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch eine entsprechend Anzahl NH-Gruppen ersetzt sein können und/oder worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und Gruppen der Formel (A'-O)_p-A', worin A' für C₂-C₄-Alkandiyl steht, und p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht,
- 20
- wobei die Wiederholungseinheiten A'-O gleich oder verschieden sein können,
- 25

B ausgewählt ist aus einer kovalenten Bindung, Alkandiylresten mit 1 bis 20 C-Atomen, worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und

B' ausgewählt ist aus Alkandiylresten mit 4 bis 20 C-Atomen.

5 9. Mittel, Verwendung oder Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die die Polyamidfasern bildenden Polyamide erhältlich sind durch Umsetzung

10 a) wenigstens einer Aminoverbindung die 2 primäre Aminogruppen aufweist, insbesondere ausgewählt aus Verbindungen der Formel V1,



15 worin A ausgewählt wird unter Alkandiylresten mit 2 bis 20 C-Atomen, in denen 1, 2, 3, 4 oder 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch eine entsprechende Anzahl NH-Gruppen ersetzt sein können, und/oder in denen 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und Gruppen der Formel (A"-O)_p-A", worin A" für C₂-C₄-Alkandiyl steht und p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht, wobei die Wiederholungseinheiten A"-O gleich oder

20 mit

b) wenigstens einer amidbildenden Verbindung, die aus Dicarbonsäuren, deren amidbildenden Derivaten und Lactamen ausgewählt ist, insbesondere ausgewählt aus Dicarbonsäuren der Formel V2



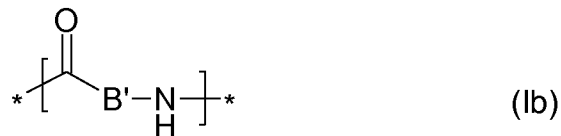
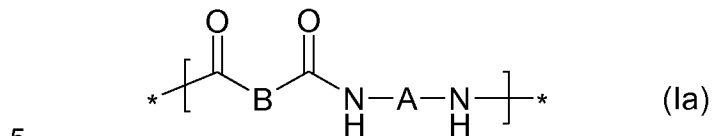
25 und deren amidbildenden Derivaten, worin

B ausgewählt ist aus einer kovalenten Bindung und Alkandiylresten mit 1 bis 20 C-Atomen, worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können.

30 10. Polyamidfasern von in Wasser unlöslichen Polyamiden, die Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen aufweisen, wobei im Mittel der Gehalt an Aminogruppen den Gehalt an Carboxylgruppen überwiegt, worin der mittlere

Durchmesser der Polyamidfasern nicht mehr als 2 µm beträgt.

11. Polyamidfasern nach Anspruch 10, wobei die die Polyamidfasern bildenden Polyamide ausgewählt werden aus Polymeren, die im Wesentlichen aus den folgenden Wiederholungseinheiten Ia und Ib aufgebaut sind,



in denen

- A ausgewählt wird aus Alkandiylresten mit 2 bis 20 C-Atomen, worin 1, 2, 3, 4 oder 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch eine entsprechend Anzahl NH-Gruppen ersetzt sein können und/oder worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und Gruppen der Formel (A'-O)_p-A', worin A' für C₂-C₄-Alkandiyl steht, und p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht, wobei die Wiederholungseinheiten A'-O gleich oder verschieden sein können,
- B ausgewählt wird aus einer kovalenten Bindung, Alkandiylresten mit 1 bis 20 C-Atomen, worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und
- B' ausgewählt wird aus Alkandiylresten mit 4 bis 20 C-Atomen.

12. Polyamidfasern nach Anspruch 10, wobei die die Polyamidfasern bildenden Polyamide erhältlich sind durch Umsetzung
- a) wenigstens einer Aminoverbindung die 2 primäre Aminogruppen aufweist, insbesondere ausgewählt aus Verbindungen der Formel V1,



- worin A ausgewählt wird unter Alkandiylresten mit 2 bis 20 C-Atomen, in denen 1, 2, 3, 4 oder 5 nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch eine

entsprechende Anzahl NH-Gruppen ersetzt sein können, und/oder in denen 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können, und Gruppen der Formel (A"-O)_p-A", worin A" für C₂-C₄-Alkandiyl steht und p für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 20 steht, wobei die Wiederholungseinheiten A"-O gleich oder
5 verscheiden sein können,

mit

b) wenigstens einer amidbildenden Verbindung, die aus Dicarbonsäuren, deren amidbildenden Derivaten und Lactamen ausgewählt ist, insbesondere
10 ausgewählt aus Dicarbonsäuren der Formel V2



und deren amidbildenden Derivaten, worin

B ausgewählt ist aus einer kovalenten Bindung und Alkandiylresten mit 1 bis 20 C-Atomen, worin 2 miteinander verknüpfte CH₂-Gruppen gemeinsam
15 durch eine C₅-C₇-Cycloalkandiylgruppe ersetzt sein können.

13. Polyamidfasern nach einem der Ansprüche 10 bis 12, die wenigstens eines, insbesondere wenigstens 2, 3 oder 4 der folgenden Merkmale i) bis iv) aufweisen:

- i) der mittlere Durchmesser der Polyamidfasern liegt im Bereich von 10 nm bis 1000 nm;
- 20 ii) die Polyamidfasern weisen eine BET-Oberfläche im Bereich von 0,5 bis 50 g/m² auf;
- iii) die die Polyamidfasern bildenden Polyamide weisen Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen und einen Gehalt an Aminogruppen von wenigstens 40 mmol/kg auf;
- 25 iv) die die Polyamidfasern bildenden Polyamide weisen Aminogruppen und gegebenenfalls Carboxylgruppen auf, wobei sie einen Gehalt an Carboxylgruppen aufweisen, der kleiner als 100 meq/kg ist und wenigstens 10 meq/kg unter dem Gehalt an Aminogruppen liegt.

14. Flächegebilde, enthaltend die Polyamidfasern nach einem der Ansprüche 10 bis

13, insbesondere in Form eines Vlieses oder Gewebes oder angeordnet auf einem flächigen Träger.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/00 C11D3/37 D01F6/60 D04H1/4334
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 D01F D04H

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/127587 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 22 October 2009 (2009-10-22) cited in the application claims; examples -----	1-9
A	DE 10 2010 038345 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 26 January 2012 (2012-01-26) paragraph [0011]; claims -----	1-9
A	DE 43 28 254 A1 (HENKEL KGAA) 2 March 1995 (1995-03-02) page 2, line 66 - page 3, line 3; claims paragraph [0011] -----	1-9
X	DE 20 2007 015659 U1 (MANN & HUMMEL GMBH) 19 March 2009 (2009-03-19) paragraph [0009]; claims ----- -/-	10-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2013

Date of mailing of the international search report

02/05/2013

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

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/052718

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/006967 A1 (DSM IP ASSETS BV) 20 January 2011 (2011-01-20) claims -----	10-14
X	EP 2 202 337 A1 (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LTD) 30 June 2010 (2010-06-30) claims; examples -----	10-14
X	EP 2 133 451 A1 (NISSHIN SPINNING) 16 December 2009 (2009-12-16) paragraphs [0025], [0026] -----	10-13
X	WO 2008/118228 A2 (STONYBROOK WATER PURIFICATION) 2 October 2008 (2008-10-02) page 11, line 30 - line 33; claims 1,4,11 -----	10-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/052718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009127587 A1	22-10-2009	DE 102008019443 A1 EP 2265703 A1 US 2011034364 A1 WO 2009127587 A1	29-10-2009 29-12-2010 10-02-2011 22-10-2009
DE 102010038345 A1	26-01-2012	DE 102010038345 A1 WO 2012010531 A1	26-01-2012 26-01-2012
DE 4328254 A1	02-03-1995	DE 4328254 A1 WO 9506100 A1	02-03-1995 02-03-1995
DE 202007015659 U1	19-03-2009	DE 202007015659 U1 EP 2058041 A1	19-03-2009 13-05-2009
WO 2011006967 A1	20-01-2011	CA 2764940 A1 CA 2765305 A1 CN 102470303 A CN 102471934 A EA 201200129 A1 EA 201200130 A1 EP 2454001 A1 EP 2454400 A1 JP 2012532755 A JP 2012533006 A KR 20120037008 A KR 20120040242 A US 2012137885 A1 US 2012145632 A1 WO 2011006967 A1 WO 2011015439 A1	10-02-2011 20-01-2011 23-05-2012 23-05-2012 29-06-2012 29-06-2012 23-05-2012 23-05-2012 20-12-2012 20-12-2012 18-04-2012 26-04-2012 07-06-2012 14-06-2012 20-01-2011 10-02-2011
EP 2202337 A1	30-06-2010	CN 101827962 A EP 2202337 A1 KR 20100068483 A US 2010288692 A1 WO 2009051263 A1	08-09-2010 30-06-2010 23-06-2010 18-11-2010 23-04-2009
EP 2133451 A1	16-12-2009	EP 2133451 A1 JP 2008274512 A US 2010120315 A1 US 2013082424 A1	16-12-2009 13-11-2008 13-05-2010 04-04-2013
WO 2008118228 A2	02-10-2008	US 2008149561 A1 WO 2008118228 A2	26-06-2008 02-10-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/00 C11D3/37 D01F6/60 D04H1/4334 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D D01F D04H		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2009/127587 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 22. Oktober 2009 (2009-10-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-9
A	DE 10 2010 038345 A1 (HENKEL AG & CO KGAA) 26. Januar 2012 (2012-01-26) Absatz [0011]; Ansprüche -----	1-9
A	DE 43 28 254 A1 (HENKEL KGAA) 2. März 1995 (1995-03-02) Seite 2, Zeile 66 - Seite 3, Zeile 3; Ansprüche Absatz [0011] -----	1-9
X	DE 20 2007 015659 U1 (MANN & HUMMEL GMBH) 19. März 2009 (2009-03-19) Absatz [0009]; Ansprüche ----- -/-	10-14
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. April 2013		02/05/2013
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 Hillebrecht, Dieter

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2011/006967 A1 (DSM IP ASSETS BV) 20. Januar 2011 (2011-01-20) Ansprüche -----	10-14
X	EP 2 202 337 A1 (TEIJIN TECHNO PRODUCTS LTD) 30. Juni 2010 (2010-06-30) Ansprüche; Beispiele -----	10-14
X	EP 2 133 451 A1 (NISSHIN SPINNING) 16. Dezember 2009 (2009-12-16) Absätze [0025], [0026] -----	10-13
X	WO 2008/118228 A2 (STONYBROOK WATER PURIFICATION) 2. Oktober 2008 (2008-10-02) Seite 11, Zeile 30 - Zeile 33; Ansprüche 1,4,11 -----	10-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/052718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009127587 A1	22-10-2009	DE 102008019443 A1 EP 2265703 A1 US 2011034364 A1 WO 2009127587 A1	29-10-2009 29-12-2010 10-02-2011 22-10-2009
DE 102010038345 A1	26-01-2012	DE 102010038345 A1 WO 2012010531 A1	26-01-2012 26-01-2012
DE 4328254 A1	02-03-1995	DE 4328254 A1 WO 9506100 A1	02-03-1995 02-03-1995
DE 202007015659 U1	19-03-2009	DE 202007015659 U1 EP 2058041 A1	19-03-2009 13-05-2009
WO 2011006967 A1	20-01-2011	CA 2764940 A1 CA 2765305 A1 CN 102470303 A CN 102471934 A EA 201200129 A1 EA 201200130 A1 EP 2454001 A1 EP 2454400 A1 JP 2012532755 A JP 2012533006 A KR 20120037008 A KR 20120040242 A US 2012137885 A1 US 2012145632 A1 WO 2011006967 A1 WO 2011015439 A1	10-02-2011 20-01-2011 23-05-2012 23-05-2012 29-06-2012 29-06-2012 23-05-2012 23-05-2012 20-12-2012 20-12-2012 18-04-2012 26-04-2012 07-06-2012 14-06-2012 20-01-2011 10-02-2011
EP 2202337 A1	30-06-2010	CN 101827962 A EP 2202337 A1 KR 20100068483 A US 2010288692 A1 WO 2009051263 A1	08-09-2010 30-06-2010 23-06-2010 18-11-2010 23-04-2009
EP 2133451 A1	16-12-2009	EP 2133451 A1 JP 2008274512 A US 2010120315 A1 US 2013082424 A1	16-12-2009 13-11-2008 13-05-2010 04-04-2013
WO 2008118228 A2	02-10-2008	US 2008149561 A1 WO 2008118228 A2	26-06-2008 02-10-2008