

(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  
15. August 2013 (15.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/117361 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
*C11D 3/22* (2006.01) *C11D 17/00* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/050285
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Januar 2013 (09.01.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 202 043.8  
10. Februar 2012 (10.02.2012) DE
- (71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];  
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder: MEINE, Georg; Hofstadt 4, 40822 Mettmann  
(DE). BESSLER, Cornelius; Jägerstraße 9b, 40231  
Düsseldorf (DE). EUTEBACH, Andrea; Domagkweg 47,  
42109 Wuppertal (DE). SONNENSCHNEIDER, Frank;  
Martin-Luther-Str. 13 B, 42781 Haan (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: WASHING OR CLEANING AGENT WITH CELLULOSE OR A CELLULOSE DERIVATIVE

(54) Bezeichnung : WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL MIT CELLULOSE ODER EINEM CELLULOSEDERIVAT

(57) Abstract: The application describes a stable liquid washing or liquid cleaning agent with an acid-treated cellulose or an acid-treated cellulose derivative. The application further relates to the use of an acid-treated cellulose or an acid-treated cellulose derivative in a liquid washing or liquid cleaning agent for increasing anti-greying power.

(57) Zusammenfassung: Die Anmeldung beschreibt ein stabiles Flüssigwasch- oder Flüssigreinigungsmittel mit einer säurebehandelten Cellulose oder einem säurebehandelten Cellulosederivat. Die Anmeldung betrifft auch die Verwendung einer säurebehandelten Cellulose oder einem säurebehandelten Cellulosederivat in einem Flüssigwasch- oder Flüssigreinigungsmittels zur Erhöhung der Anti-Vergrauungsleistung.



WO 2013/117361 A1

"Wasch- oder Reinigungsmittel mit Cellulose oder einem Cellulosederivat"

Die Erfindung betrifft ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend Tensid(e) und eine Cellulose oder ein Cellulosederivat. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels.

Zur Erhöhung der Wasch- oder Reinigungsleistung von Wasch- oder Reinigungsmitteln enthalten diese häufig ein oder mehrere Zusatzstoffe. Um beispielsweise ein Wiederaufziehen von vorher losgelöstem Schmutz in feinerer Verteilung (Redeposition) zu verhindern, enthalten Waschmittel so genannte Vergrauungsinhibitoren, wie zum Beispiel Carboxymethylcellulose.

So beschreibt die EP 054325 A1 ein Waschmittel mit Carboxymethylcellulose als Vergrauungsinhibitor.

Seit einigen Jahren werden flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel vermehrt in transparenten Flaschen angeboten. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Carboxymethylcellulose in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel kommt es bei Einarbeitung von Carboxymethylcellulose in flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel zu Trübungen. Dies führt zu einem ästhetisch wenig ansprechenden Produkt, insbesondere wenn es in einer transparenten Flasche angeboten wird.

Ein weiteres Problem ist, dass stabile Dispersionen von Cellulose oder Cellulosederivaten in der Matrix eines Wasch- oder Reinigungsmittels sehr schwer zu erhalten sind.

Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer Cellulose oder einem Cellulosederivat bereitzustellen, welches stabil und ästhetisch ansprechend ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend

- (a) 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, Tensid(e) und
- (b) eine säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch eine Säurebehandlung von Cellulose oder einem Cellulosederivat die Einarbeitbarkeit in eine flüssige Matrix eines Wasch- oder Reinigungsmittel verbessert werden kann, ohne dass die vergrauungsinhibierende Eigenschaft der Cellulose oder des Cellulosederivats verloren geht. Durch die verbesserte Einarbeitbarkeit werden ästhetisch ansprechende flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mit vergrauungsinhibierender Eigenschaft erhalten.

Es ist bevorzugt, dass das Mittel ein säurebehandeltes Cellulosederivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus säurebehandelter Carboxymethylcellulose (CMC), einem säurebehandelten Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, einem säurebehandelten sauren Schwefelsäureestersalz von Cellulose, säurebehandelter Methylcellulose, säurebehandelter Ethylcellulose, säurebehandelter Hydroxyethylcellulose, säurebehandelter Hydroxypropylcellulose, säurebehandelter Hydroxypropylmethylcellulose, säurebehandelter Methylhydroxyethylcellulose, säurebehandelter Methylcarboxymethylcellulose, säurebehandelter Ethylhydroxyethylcellulose und einer Mischung dieser säurebehandelten Cellulosederivate enthält.

Diese säurebehandelten Cellulosederivate lassen sich besonders stabil und gleichmäßig in die flüssige Matrix eines Wasch- oder Reinigungsmittels einarbeiten.

Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass das säurebehandelte Cellulosederivat säurebehandelte Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder säurebehandelte Hydroxypropylmethylcellulose ist. Insbesondere bevorzugt ist die säurebehandelte Carboxymethylcellulose säurebehandelte Natriumcarboxymethylcellulose.

Diese säurebehandelten Cellulosederivate weisen besonders hohe vergrauungsinhibierende Eigenschaften auf und führen nach ihrer Einarbeitung in die flüssige Matrix von Wasch- oder Reinigungsmitteln zu transparenten Produkten ohne Agglomerate, Ausfällungen des Cellulosederivats.

Es ist bevorzugt, dass die Menge an säurebehandelter Cellulose oder säurebehandeltem Cellulosederivat 0,01 bis 10 Gew.-% und mehr bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, beträgt.

Diese Mengen an Cellulose oder Cellulosederivat haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. Unter einer Menge von 0,01 Gew.-% kann kein vergrauungsinhibierender Effekt beobachtet werden und bei Mengen größer 8 Gew.-% kann keine weitere Steigerung der vergrauungsinhibierenden Wirkung des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels beobachtet werden.

Es ist besonders bevorzugt, dass die säurebehandelte Cellulose oder das säurebehandelte Cellulosederivat mit einer Alkylbenzolsulfonsäure behandelt worden sind. Die Salze von Alkylbenzolsulfonsäure sind häufig verwendete anionische Tenside in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln. Durch den Einsatz von Alkylbenzolsulfonsäure als Säure in der Säurebehandlung braucht einerseits keine zusätzlich Chemikalie verwendet werden und die säurebehandelte Cellulose oder das säurebehandelte Cellulosederivat kann direkt, dass heißt ohne weitere Aufarbeitung, in der Herstellung des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels

eingesetzt werden. Dies macht die Herstellung des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels besonders effektiv.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung einer säurebehandelten Cellulose oder eines säurebehandelten Cellulosederivats in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zur Erhöhung der Anti-Vergrauungsleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels, enthaltend 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel Tensid(e) und eine säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat, bei dem

- a) eine Cellulose oder ein Cellulosederivat mit einer Säure vermahlen wird und
- b) die erhaltene gemahlene Mischung mit den Tensiden und den weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittels gemischt wird.

In noch einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels, enthaltend 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel Tensid(e) und eine säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat, bei dem

- a) eine Cellulose oder ein Cellulosederivat mit einer wässrigen Lösung einer Säure unter Rühren in Kontakt gebracht wird und
- b) die erhaltene Mischung mit den Tensiden und den weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittels gemischt wird.

Im Folgenden soll die Erfindung, unter anderem anhand von Beispielen, eingehender erläutert werden.

Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält eine säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat. Das säurebehandelte Cellulosederivat ist vorzugsweise säurebehandelte Carboxymethylcellulose (CMC), ein säurebehandeltes Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, ein säurebehandeltes saures Schwefelsäureestersalz von Cellulose, säurebehandelte Methylcellulose, säurebehandelte Ethylcellulose, säurebehandelte Hydroxyethylcellulose, säurebehandelte Hydroxypropylcellulose, säurebehandelte Hydroxypropylmethylcellulose, säurebehandelte Methylhydroxyethylcellulose, säurebehandelte Methylcarboxymethylcellulose, säurebehandelte Ethylhydroxyethylcellulose oder eine Mischung dieser säurebehandelten Cellulosederivate. Ganz besonders bevorzugt ist das Cellulosederivat säurebehandelte Carboxymethylcellulose, insbesondere säurebehandelte Natriumcarboxymethylcellulose, und/oder säurebehandelte Hydroxypropylmethylcellulose.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die säurebehandelte Cellulose oder das säurebehandelte Cellulosederivat mit einer Alkylbenzolsulfonsäure behandelt. Insbesondere bevorzugt wird Dodecylbenzolsulfonsäure und/oder C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure zur Säurebehandlung der Cellulose oder des Cellulosederivats eingesetzt.

Die Menge an säurebehandelter Cellulose oder säurebehandeltem Cellulosederivat beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-% und mehr bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

In einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Säurebehandlung der Cellulose oder des Cellulosederivats durch Vermahlen mit einer Säure. Dabei ist es bevorzugt, dass der Vermahlungsprozess in einer Kugelmühle erfolgt. In dieser Ausführungsform ist es vorteilhaft, wenn die Menge an Alkylbenzolsulfonsäure 0,01 bis 50 Gew.-% und mehr bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Cellulose(derivat)/ Alkylbenzolsulfonsäure-Mischung, beträgt. Entsprechend ist es auch vorteilhaft, wenn die Menge an Cellulose(derivat) 50 bis 99,99 Gew.-% und mehr bevorzugt 95 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Cellulose(derivat)/ Alkylbenzolsulfonsäure-Mischung, beträgt.

Beim Vermahlungsprozess kann es zur Verbesserung der Prozessierbarkeit von Vorteil sein, dass neben der Cellulose oder dem Cellulosederivat und der Säure ein Lösungsmittel vorhanden ist. Bevorzugt wird Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Es ist besonders bevorzugt, Carboxymethylcellulose, insbesondere Natriumcarboxymethylcellulose, mit einer C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure durch Mahlen in einer Kugelmühle zu behandeln.

Mit C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure vermahlene Natriumcarboxymethylcellulose kann stabil in die Matrix eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels eingearbeitet werden, ohne dass es zu Ausfällungen, Aufräumungen, Ablagerungen und/oder Verklumpungen kommt. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure vermahlene Natriumcarboxymethylcellulose weisen eine hohe Transparenz und gute vergrauungsinhibierende Eigenschaften auf.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Säurebehandlung einer Cellulose oder eines Cellulosederivats durch in Kontakt bringen der Cellulose oder des Cellulosederivats mit einer wässrigen Lösung einer Säure unter Rühren. In dieser Ausführungsform ist es vorteilhaft, wenn bei Einsatz einer Alkylbenzolsulfonsäure die Menge an Alkylbenzolsulfonsäure 0,1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Cellulose(derivat)/ Alkylbenzolsulfonsäure/Wasser-Mischung beträgt. Ferner ist bevorzugt, wenn die Menge an Cellulose(derivat) 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Cellulose(derivat)/ Alkylbenzolsulfonsäure/Wasser-Mischung, beträgt. Es ist bevorzugt, Hydroxypropylmethylcellulose einer solchen Säurebehandlung mit einer C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure zu unterziehen. Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-

Alkylbenzolsulfonsäure behandelten Hydroxypropylmethylcellulose sind klar und weisen gute vergrauungsinhibierende Eigenschaften auf.

Das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel enthält ferner ein Tensid, welches beispielsweise ein anionisches Tensid, ein nichtionisches Tensid, ein zwitterionisches Tensid, ein kationisches Tensid oder eine Mischung daraus sein kann. Bevorzugt enthält das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel anionisches und nichtionisches Tensid.

Als anionisches Tensid können vorzugsweise Sulfonate und/oder Sulfate eingesetzt werden.

Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch C<sub>12-18</sub>-Alkansulfonate und die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate sind geeignete anionische Tenside.

Auch Fettalkoholethersulfate, wie die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Seifen. Geeignet sind gesättigte und ungesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, (hydrierten) Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern-, Olivenöl- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze vorliegen. Geeignete Ammoniumsalze als Gegenionen für die anionischen Tenside sind die protonierten Formen von Cholin, Triethylamin, Monoethanolamin, Triethanolamin oder Methylethylamin.

Der Gehalt an anionischem Tensid einschließlich Seifen beträgt vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-% und mehr bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Geeignete nichtionische Tenside umfassen alkoxylierte Fettalkohole, alkoxylierte Fettsäurealkylester, Fettsäureamide, alkoxylierte Fettsäureamide, Polyhydroxyfettsäureamide, Alkylphenolpolyglycolether, Aminoxide, Alkylpolyglucoside und Mischungen daraus.

Als nichtionisches Tensid werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 4 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. 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, zum Beispiel aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 5 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 4 EO oder 7 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine 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 Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Auch nichtionische Tenside, die EO- und PO-Gruppen zusammen im Molekül enthalten, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Geeignet sind ferner auch eine Mischung aus einem (stärker) verzweigten ethoxylierten Fettalkohol und einem unverzweigten ethoxylierten Fettalkohol, wie beispielsweise eine Mischung aus einem C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO und 2-Propylheptanol mit 7 EO. Insbesondere bevorzugt enthält das Wasch-, Reinigungs-, Nachbehandlungs- oder Waschlösungsmittel einen C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO oder einen C<sub>13-15</sub>-Oxoalkohol mit 7 EO oder 8 EO als nichtionisches Tensid.

Der Gehalt an nichtionischem Tensid beträgt vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und mehr bevorzugt 2 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Die Gesamtmenge an anionischem und nichtionischem Tensid in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel beträgt bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel.

Zusätzlich zu der säurebehandelten Cellulose oder dem säurebehandelten Cellulosederivat und dem/den Tensid(en) kann das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel weitere Inhaltsstoffe enthalten, die die anwendungstechnischen und/oder ästhetischen Eigenschaften des Wasch- oder

Reinigungsmittels weiter verbessern. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält das Wasch- oder Reinigungsmittel vorzugsweise zusätzlich einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichkatalysatoren, Bleichaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Elektrolyte, pH-Stellmittel, Parfüme, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Hydrotrope, Schauminhibitoren, Silikonöle, Einlaufverhinderer, Knitterschutzmittel, Farbübertragungsinhibitoren, antimikrobiellen Wirkstoffe, Germizide, Fungizide, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Antistatika, Bittermittel, Bügelhilfsmittel, Phobier- und Imprägniermittel, Hautpflegende Wirkstoffe, Quell- und Schiebefestmittel, weichmachenden Komponenten sowie UV-Absorber.

Besonders bevorzugte Stoffe, die in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind Gerüststoffe, Schauminhibitoren, Enzyme, Parfüme, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Enzymstabilisatoren und Mischungen daraus. Geeignete Enzyme, die in dem Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten sein können, sind beispielsweise Cellulasen, Amylasen, Proteasen, Lipasen, Mannanasen, Pektatlyasen oder Xyloglucanasen. Eine besonders gute Anti-Vergrauungsleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels wird erzielt, wenn das Wasch- oder Reinigungsmittel eine Cellulase enthält.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel sind flüssig und können Wasser als Hauptlösungsmittel enthalten. Alternativ oder zusätzlich zu dem Wasser können die Wasch- oder Reinigungsmittel nichtwässrige Lösungsmittel enthalten.

Die erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittel können zum Waschen und/oder Reinigen von textilen Flächengebilden, verwendet werden.

Die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel mit einer säurebehandelten Cellulose oder einem säurebehandelten Cellulosederivat können insbesondere zur Erhöhung der Anti-Vergrauungsleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels während des Waschens und/oder Reinigens von textilen Flächengebilden verwendet werden.

Eine Möglichkeit zur Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels beinhaltet, dass zunächst die Cellulose oder das Cellulosederivat mit der Säure vermahlen wird. Anschließend wird die erhaltene Mischung in einen Rührkessel überführt und Wasser, nichtwässrige Lösungsmittel und die weiteren Tenside, falls jeweils vorhanden, zugegeben. Dann wird, falls vorhanden, die Fettsäure zugegeben und es erfolgt die Verseifung des Fettsäureanteils bei 50 bis 60 °C. Anschließend werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung des Wasch- oder Reinigungsmittels sieht vor, dass zunächst die Cellulose oder das Cellulosederivat mit einer wässrigen Lösung der Säure unter kräftigem Rühren in einem Rührkessel in Kontakt gebracht wird. Anschließend werden die

nichtwässrige Lösungsmittel und die weiteren Tenside, falls jeweils vorhanden, zugegeben. Dann wird, falls vorhanden, die Fettsäure zugegeben und es erfolgt die Verseifung des Fettsäureanteils bei 50 bis 60 °C. Anschließend werden die weiteren Bestandteile, vorzugsweise portionsweise, hinzugefügt.

In der folgenden Tabelle 1 ist die Zusammensetzungen von zwei erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln E1 und E2 sowie die Zusammensetzungen von drei nicht erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln V1 bis V4 gezeigt.

Tabelle 1: Flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 sowie V1 bis V4 [alle Mengen sind in Gew.-% Aktivstoff, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, angegeben]

| Inhaltsstoffe                                                 | Gew.-% |        |        |        |        |        |
|---------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                                               | E1     | E2     | V1     | V2     | V3     | V4     |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> ROH (7 EO)                   | 8,4    | 8,4    | 8,4    | 8,4    | 8,4    | 8,4    |
| Na-Laurylethersulfat (2 EO)                                   | 10,8   | 10,8   | 10,8   | 10,8   | 10,8   | 10,8   |
| C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> -Fettsäure                   | 4,8    | 4,8    | 4,8    | 4,8    | 4,8    | 4,8    |
| lin. C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfonsäure | 8,4    | 8,4    | 8,4    | 8,4    | 8,4    | 8,4    |
| Phosphonsäure                                                 | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    | 0,5    |
| Citronensäure                                                 | 2,7    | 2,7    | 2,7    | 2,7    | 2,7    | 2,7    |
| Borsäure                                                      | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    | 1,1    |
| Ethanol                                                       | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| Natronlauge (50%ig)                                           | 5,5    | 5,5    | 5,5    | 5,5    | 5,5    | 5,5    |
| Optischer Aufheller                                           | 0,08   | 0,08   | 0,08   | 0,08   | 0,08   | 0,08   |
| CMC1                                                          | 1      | --     | --     | --     | --     | --     |
| CMC2                                                          | --     | --     | 1      | --     | --     | --     |
| CMC3                                                          | --     | --     | --     | 1      | --     | --     |
| HPMC1                                                         | --     | --     | --     | --     | 1      | --     |
| HPMC2                                                         | --     | 1      | --     | --     | --     | --     |
| Parfüm                                                        | 0,8    | 0,8    | 0,8    | 0,8    | 0,8    | 0,8    |
| Farbstoff                                                     | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |
| Wasser                                                        | Ad 100 | Ad 100 | Ad 100 | Ad 100 | Ad 100 | Ad 100 |

CMC1 = unbehandelte Natriumcarboxymethylcellulose

CMC2 = 20 min bei 40 °C bei 20.000 rpm gemahlene Natriumcarboxymethylcellulose

CMC3 = in Kugelmühle in Gegenwart von linearer C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure gemahlene Natriumcarboxymethylcellulose

HPMC1 = unbehandelte Hydroxypropylmethylcellulose

HPMC2 = in wässriger Lösung mit linearer C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure behandelte Hydroxypropylmethylcellulose

Die eingesetzte Natriumcarboxymethylcellulose war CMC 8036 R MV 350 von der Firma Mikro-Technik GmbH & Co. KG. Die eingesetzte Hydroxypropylmethylcellulose war Methocel® K 15 M von The Dow Chemical Company.

Die säurebehandelten Cellulosederivate konnten stabil und gleichmäßig in die flüssige Matrix von Wasch- oder Reinigungsmitteln eingearbeitet werden. Die erhaltenen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 waren ästhetisch deutlich ansprechender als die Vergleichswasch- oder -reinigungsmittel V1 bis V3. Beide Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 wiesen eine hohe Transparenz auf und das flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel E2 war sogar klar. Dagegen zeigten die Wasch- und Reinigungsmittel V1 bis V3 keine gleichmäßige Verteilung der Cellulosederivate in der flüssigen Matrix, sondern deutlich sichtbare Agglomerate der Cellulosederivate.

Die erhaltenen flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel E1 und E2 waren auch nach 8 Wochen Lagerung unter verschiedensten klimatischen Bedingungen stabil und zeigten optische Homogenität, wobei die Rezeptur E2 sogar klar war.

Zur Bestimmung der Anti-Vergrauungsleistung wurde eine Haushaltswaschmaschine (Miele W 1714) mit 3,5 kg Begleitwäsche, verschiedenen Testgeweben und fünf Schmutzlappen (SBL 2004 von wfk Testgewebe GmbH) beladen. Zusätzlich wurden bei jedem Waschgang jeweils 35 g des zu prüfenden Waschmittels (E1, V1, V2 oder V4) zudosiert und fünf Mal bei 40 °C im Baumwoll-Programm gewaschen. Nach hängender Trocknung und Mangeln der Stofflappen wurde deren Remission spektralphotometrisch (Spectraflash SF600) bestimmt (siehe Tabelle 2). Die Bewertung der Vergrauung erfolgte über den Y-Wert.

Tabelle 2: Weißgrade

|                               | AW   | E1   | V1   | V2   | V4   |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| Frotteehandtuch (100% BW)     | 88,6 | 81,8 | 81,7 | 82,0 | 75,5 |
| T-Shirt (100 % BW)            | 89,9 | 83,5 | 84,5 | 84,2 | 73,5 |
| Handtuch (100% BW)            | 86,9 | 76,4 | 76,8 | 76,8 | 67,6 |
| Geschirrtuch (37% BW, 63% LI) | 82,2 | 79,9 | 79,5 | 80,0 | 75,1 |

BW = Baumwolle, LI = Leinen, AW = Ausgangswert des Textils vor den Waschversuchen

Die Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen, dass die flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel E1, V1 und V2 eine deutlich bessere Anti-Vergrauungsleistung als ein Wasch oder Reinigungsmittel ohne Cellulose(derivat) aufweisen. Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Anti-Vergrauungsleistung des flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels E1 mit säurebehandelter Natriumcarboxymethylcellulose im gleichen Bereich liegt wie die Anti-Vergrauungsleistung der Wasch- oder Reinigungsmitteln V1 und V2, die keine säurebehandelte Natriumcarboxymethylcellulose enthalten. Im Gegensatz zu den flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln V1 und V2 war in dem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel E1 die Natriumcarboxymethylcellulose stabil und gleichmäßig in der flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittelmatrix verteilt.

## Patentansprüche

1. Flüssiges Wasch- oder Reinigungsmittel, enthaltend
  - (a) 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, Tensid(e) und
  - (b) eine säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat.
2. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel ein säurebehandeltes Cellulosederivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus säurebehandelter Carboxymethylcellulose (CMC), einem säurebehandelten Ethersulfonsäuresalz von Cellulose, einem säurebehandelten sauren Schwefelsäureestersalz von Cellulose, säurebehandelter Methylcellulose, säurebehandelter Ethylcellulose, säurebehandelter Hydroxyethylcellulose, säurebehandelter Hydroxypropylcellulose, säurebehandelter Hydroxypropylmethylcellulose, säurebehandelter Methylhydroxyethylcellulose, säurebehandelter Methylcarboxymethylcellulose, säurebehandelter Ethylhydroxyethylcellulose und einer Mischung dieser säurebehandelten Cellulosederivate enthält.
3. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das säurebehandelte Cellulosederivat säurebehandelte Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder säurebehandelte Hydroxypropylmethylcellulose ist.
4. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die säurebehandelte Carboxymethylcellulose säurebehandelte Natriumcarboxymethylcellulose ist.
5. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an säurebehandelter Cellulose oder säurebehandeltem Cellulosederivat 0,01 bis 10 Gew.-% und mehr bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel, beträgt.
6. Wasch- oder Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die säurebehandelte Cellulose oder das säurebehandelte Cellulosederivat mit einer Alkylbenzolsulfonsäure behandelt worden sind.
7. Verwendung einer säurebehandelter Cellulose oder eines säurebehandelten Cellulosederivats in einem flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittel zur Erhöhung der Anti-Vergrauungsleistung des Wasch- oder Reinigungsmittels.
8. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels, enthaltend 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel Tensid(e) und eine

säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat, bei dem

a) eine Cellulose oder ein Cellulosederivat mit einer Säure vermahlen wird und

b) die erhaltene gemahlene Mischung mit den Tensiden und den weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittels gemischt wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Wasch- oder Reinigungsmittels, enthaltend 1 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das gesamte flüssige Wasch- oder Reinigungsmittel Tensid(e) und eine säurebehandelte Cellulose oder ein säurebehandeltes Cellulosederivat, bei dem
- a) eine Cellulose oder ein Cellulosederivat mit einer wässrigen Lösung einer Säure unter Rühren in Kontakt gebracht wird und
- b) die erhaltene Mischung mit den Tensiden und den weiteren Bestandteilen des Wasch- oder Reinigungsmittels gemischt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/050285

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/22 C11D17/00  
ADD.

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D

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         | GB 729 531 A (UNILEVER LTD)<br>4 May 1955 (1955-05-04)                             | 1,2,5,7,<br>9         |
| Y         | page 1, line 45- - page 2, line 22;<br>examples                                    | 1-9                   |
| X         | DE 10 2007 021793 A1 (HENKEL AG & CO KGAA<br>[DE]) 13 November 2008 (2008-11-13)   | 1,2,5,7               |
| Y         | paragraph [0011]; claims 1-9                                                       | 1-9                   |
| A         | US 2 539 451 A (MALM CARL J ET AL)<br>30 January 1951 (1951-01-30)<br>claim 1      | 8,9                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 April 2013

Date of mailing of the international search report

06/05/2013

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

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/050285

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date     |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|-------------------------|
| GB 729531                                 | A                   | 04-05-1955                 | BE 520387 A 25-04-2013  |
|                                           |                     |                            | CH 315859 A 15-09-1956  |
|                                           |                     |                            | DE 1045584 B 04-12-1958 |
|                                           |                     |                            | FR 1080164 A 07-12-1954 |
|                                           |                     |                            | GB 729531 A 04-05-1955  |
|                                           |                     |                            | NL 83998 C 25-04-2013   |
|                                           |                     |                            | NL 178800 C 25-04-2013  |
| -----                                     |                     |                            |                         |
| DE 102007021793 A1                        | 13-11-2008          | DE 102007021793 A1         | 13-11-2008              |
|                                           |                     | EP 2142630 A1              | 13-01-2010              |
|                                           |                     | JP 2010526197 A            | 29-07-2010              |
|                                           |                     | US 2010105600 A1           | 29-04-2010              |
|                                           |                     | WO 2008135334 A1           | 13-11-2008              |
| -----                                     |                     |                            |                         |
| US 2539451                                | A                   | 30-01-1951                 | NONE                    |
| -----                                     |                     |                            |                         |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C11D3/22 C11D17/00  
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C11D

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          | GB 729 531 A (UNILEVER LTD)<br>4. Mai 1955 (1955-05-04)                                            | 1,2,5,7,<br>9      |
| Y          | Seite 1, Zeile 45- - Seite 2, Zeile 22;<br>Beispiele                                               | 1-9                |
| X          | DE 10 2007 021793 A1 (HENKEL AG & CO KGAA<br>[DE]) 13. November 2008 (2008-11-13)                  | 1,2,5,7            |
| Y          | Absatz [0011]; Ansprüche 1-9                                                                       | 1-9                |
| A          | US 2 539 451 A (MALM CARL J ET AL)<br>30. Januar 1951 (1951-01-30)<br>Anspruch 1                   | 8,9                |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. April 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/05/2013

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

Loiselet-Taisne, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/050285

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| GB 729531                                          | A                             | 04-05-1955                        | BE 520387 A 25-04-2013        |
|                                                    |                               |                                   | CH 315859 A 15-09-1956        |
|                                                    |                               |                                   | DE 1045584 B 04-12-1958       |
|                                                    |                               |                                   | FR 1080164 A 07-12-1954       |
|                                                    |                               |                                   | GB 729531 A 04-05-1955        |
|                                                    |                               |                                   | NL 83998 C 25-04-2013         |
|                                                    |                               |                                   | NL 178800 C 25-04-2013        |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| DE 102007021793 A1                                 | 13-11-2008                    | DE 102007021793 A1                | 13-11-2008                    |
|                                                    |                               | EP 2142630 A1                     | 13-01-2010                    |
|                                                    |                               | JP 2010526197 A                   | 29-07-2010                    |
|                                                    |                               | US 2010105600 A1                  | 29-04-2010                    |
|                                                    |                               | WO 2008135334 A1                  | 13-11-2008                    |
| -----                                              |                               |                                   |                               |
| US 2539451                                         | A                             | 30-01-1951                        | KEINE                         |
| -----                                              |                               |                                   |                               |