

(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
28. Juni 2018 (28.06.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2018/114451 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/082332

(22) Internationales Anmeldedatum:

12. Dezember 2017 (12.12.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 015 429.2

23. Dezember 2016 (23.12.2016) DE

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

(72) Erfinder: KESSLER, Arnd; Schellberg 17, 40789 Monheim am Rhein (DE). BARACKOV, Slavoljub; Lindenplatz 6, 40789 Monheim (DE). NITSCH, Christian; Otto-Hahn-Str. 185, 40591 Düsseldorf (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: REDEPOSITION INHIBITION WHEN WASHING LAUNDRY

(54) Bezeichnung: VERGRAUUNGSINHIBIERUNG BEIM WASCHEN VON WÄSCHE

(57) Abstract: The aim of the invention is to reduce redeposition of soil on and discoloration of fabrics that are washed multiple times, especially at low temperatures. Said aim is achieved essentially by using ethylene glycol or propylene glycol polymers or copolymers thereof during the rinsing cycle in laundering processes carried out in washing machines.

(57) Zusammenfassung: Die Vergrauung und die Verfärbung mehrfach, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, gewaschener Textilien sollte verringert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch die Verwendung von Polymeren aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder Copolymeren aus diesen im Spülschritt maschineller Waschverfahren.



WO 2018/114451 A1

Vergrauungsinhibierung beim Waschen von Wäsche

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verringerung der Vergrauung mehrfach gewaschener Textilien.

Die Vergrauung von Wäsche nach mehrfachem Waschen ist ein bekanntes Phänomen. Weiße Textilien werden durch wiederholtes Waschen grau und unansehnlich. Aus Verbrauchersicht handelt es sich bei der Vergrauung um einen schleichenden Prozess, der Textilien mit der Zeit unbrauchbar macht und der nicht aufgehalten zu können scheint. Der Werterhalt von Textilien ist aber von Interesse, so dass man versucht, das Fortschreiten der Vergrauung zu verhindern. Die Vergrauung von Wäsche wird bewirkt durch die Ablagerung und Einlagerung von feinsten Schmutzpartikeln aus der Waschflotte. Entscheidend für die Neigung zur Ablagerung von Partikeln aus einer Waschflotte ist das sogenannte Schmutztragevermögen der Flotte. Das Schmutztragevermögen hängt ab von der Schmutzkonzentration und dem Vorhandensein von Gerüststoffen und Additiven zur Schmutzdispergierung, sogenannten Vergrauungsinhibitoren. Das Wasservolumen, das bei einem Waschvorgang im Hauptwaschgang zur Verfügung steht, ist bei modernen Waschmaschinen geringer als bei Waschmaschinen früherer Zeiten. Zum einen versuchen die Gerätehersteller, immer sparsamere Geräte zu bauen. Damit einher geht zumeist die Reduktion des Wasservolumens, das in der Hauptwäsche zur Verfügung steht, denn damit muss weniger Wasser erwärmt werden und der Energieverbrauch ist geringer. Zum anderen führen gesetzliche Regulierungen wie zum Beispiel das EU Energy Label dazu, dass sparsame und effiziente Maschinen bevorzugt werden. Je geringer das Wasservolumen, insbesondere das freie – nicht an das Textil gebundene – Wasservolumen, desto höher ist die Konzentration an Schmutz in der Waschflotte. Mit steigender Schmutzkonzentration steigen die Ansprüche an das Waschmittel hinsichtlich Schmutztragefähigkeit.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den beim Waschen von Textilien von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes auf das Textil zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von 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 lösliche

Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Oft werden auch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von normalerweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, eingesetzt. Damit derartige Vergrauungsinhibitoren wirksam sein können, müssen sie während des eigentlichen Waschvorgangs (bei maschinellen Waschverfahren während des sogenannten Hauptwaschgangs) anwesend sein und werden als Bestandteile von Waschmitteln in diesen eingebracht.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die Anwesenheit bestimmter Polyglykolether im Spülschritt maschineller Waschverfahren einen Einfluss auf das Vergrauungsverhalten von Wäsche hat.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mindestens einem Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen im Spülschritt maschineller Waschverfahren zur Verminderung der Vergrauung von Textilien nach deren mehrfacher Wäsche.

Der vergrauungsvermindernde Effekt der Polymere ist nicht nach einmaligem Waschen zu erkennen, sondern die Anwendung des Polymers im Spülschritt führt dazu, dass die Wäsche beim nachfolgenden und weiteren Waschen weniger stark vergraut als beim Fehlen des Polymers im Spülschritt des ersten Waschvorgangs. Bemerkenswert ist, dass der vergrauungsvermindernde Effekt bereits auftritt, wenn man nicht im Spülschritt jeden Waschvorgangs das Polymer einsetzt, sondern nur beim ersten Waschvorgang, und sich dennoch die vergrauungsinhibierende Wirkung des Polymers über mindestens 10, vorzugsweise mindestens 20 anschließende Waschvorgänge zeigt, bei denen es nicht eingesetzt wird. Als weiterer Vorteil der genannten Polymere ist anzumerken, dass ihr Einsatz nicht nur zu einem geringeren Aufbau von dunklem Material auf der Wäsche, das zur Vergrauung führt, sondern auch zum geringeren Anhaften von aus gefärbten Textilien herausgewaschenen Farbstoffen auf ungefärbte oder andersfarbige Wäschestücke beiträgt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von mindestens einem Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen im Spülschritt maschineller Waschverfahren zur Verminderung des Eindrucks der Farbveränderung von Textilien nach deren mehrfacher Wäsche.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein Verfahren zur Verminderung der Vergrauung und/oder zur Verminderung des Eindrucks der Farbveränderung von Textilien nach deren mehrfacher Wäsche, umfassend a) das Waschen verschmutzter Textilien in einer wässrigen waschmittelhaltigen Waschflotte, b) ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser und c) mindes-

tens einmaliges Nachspülen mit einer wässrigen Nachbehandlungsflotte sowie das mehrfache Wiederholen der Schritte a) bis c), wobei beim erstmaligen Durchlaufen des Schrittes c) die wässrige Nachbehandlungsflotte mindestens ein Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen enthaltendes Wäschenachbehandlungsmittel enthält. Zwischen die Wiederholungsvorgänge schiebt sich der Tragezyklus des Wäschestücks, wobei die Dauer zwischen den Wiederholungsvorgängen von der Art des Textils, vom Tragenden und vom Verschmutzungsgrad abhängt und von der jeweils das Textil tragenden Person frei gewählt werden kann. Vorzugsweise werden die Schritte a) bis c) 1 mal bis 50 mal, insbesondere 5 mal bis 20 mal wiederholt, ohne das erfindungswesentliche Polymer einzusetzen, und wendet erst beim danach folgenden Waschvorgang das erfindungswesentliche Polymer wieder im Spülschritt an.

Besonders ausgeprägt ist die Wirkung des genannten Polymers beim Waschen bei niedrigen Temperaturen. In bevorzugten Ausgestaltungen erfindungsgemäßer Verwendungen und erfindungsgemäßer Verfahren wird daher die mehrfache Wäsche bei Waschtemperaturen unter 60 °C, vorzugsweise bei Waschtemperaturen unter 45 °C durchgeführt.

Erfindungsgemäß wichtig ist, dass im Spülschritt, vorzugsweise im letzten Spülschritt, falls es mehr als einen gibt, das genannte Polymer in der wässrigen Flotte, in der sich die Textilien befinden, vorhanden ist. Zwischen Wasch- und Spülschritt wird die wässrige Waschflotte, in aller Regel durch Abpumpen, aus der Waschmaschine herausgeleitet. Durch den Spülschritt wird der noch am Textil anhaftende Teil der wässrigen Flotte, die zuvor im Waschschrift mit dem Textil in Kontakt gekommen war, vom Textil entfernt. Dies erfolgt durch ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser, wobei der im Spülschritt oder in einem der Spülschritte zum Einsatz kommenden wässrigen Nachspülflotte ein Nachbehandlungsmittel, zum Beispiel ein Weichspüler, zugesetzt werden kann. Derartige Weichspüler enthalten in der Regel kationische Verbindungen, die auf die Textilien aufziehen und ihnen einen weichen Griff verleihen. Wäschenachbehandlungsmittel im Sinne der Erfindung können allein aus erfindungswesentlichem Polymer bestehen, insbesondere wenn diese Polymere bei Raumtemperatur flüssig sind; sie können erfindungswesentliches Polymer in Form einer wässrigen Lösung aufweisen, und/oder sie können gewünschtenfalls übliche sonstige Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit erfindungswesentlichem Polymer wechselwirken. Bevorzugte im Rahmen der Erfindung eingesetzte Wäschenachbehandlungsmittel enthalten 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% bis 95 Gew.-% an Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen; auch bevorzugte Wäschenachbehandlungsmittel sind wasserhaltig und flüssig und enthalten 1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% erfindungswesentliches Polymer. Vorzugsweise liegt die Zeit, während der die wässrige Nachbehandlungsflotte, die erfindungswesentliches Polymer enthält, mit den gewaschenen Textilien in Kontakt bleibt, im Bereich von 1 Minute bis 60 Minuten, insbesondere von 5 Minuten bis 20 Minuten. Die Konzentration an erfin-

dungswesentlichem Polymer in der wässrigen Nachbehandlungsflotte liegt vorzugsweise im Bereich von 0,02 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 0,5 g/l.

Erfindungswesentliches Polymer oder ein dieses enthaltendes Nachspülmittel kann mit Hilfe einer üblichen, zur Dosierung von Weichspülern vorgesehenen Einspülvorrichtung in eine Waschmaschine eingebracht werden. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt es jedoch in einem über eine Zuleitung mit den wasserführenden Einheiten der Waschmaschine verbundenen Vorratsbehälter, der sich innerhalb oder außerhalb der Maschine befinden kann, vor, und wird programmgesteuert im Nachspülschritt dosiert. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine Waschmaschine mit einem Laugenbehälter, einer Wäschetrommel zur Aufnahme der zu waschenden Wäsche, einem Wasserzulaufsystem und einer Programmsteuerung, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass die Waschmaschine einen Vorratsbehälter für ein Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen aufweist, aus dem der genannte Wirkstoff so programmgesteuert in den Nachspülschritt des Waschprozesses eingebracht werden kann, dass er nicht bei jedem Waschzyklus zum Einsatz kommen muss. Erfindungswesentliches Polymer kann direkt dem Laugenbehälter zugeführt werden oder alternativ an anderen Stellen des Flüssigkeitskreislaufs der Maschine, beispielsweise der Zirkulationspumpe, zugeführt werden. In dem Vorratsbehälter können für mehrere Anwendungen, vorzugsweise 2 bis 50 Anwendungen, ausreichende Mengen an erfindungswesentlichem Polymer enthalten sein. In dem Vorratsbehälter kann ein erfindungswesentliches Polymer enthaltendes Wäschennachbehandlungsmittel enthalten sein. Vorzugsweise liegt das erfindungswesentliche Polymer in dem Vorratsbehälter in Form einer wässrigen Lösung, enthaltend 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% des Polymers, vor.

Erfindungsgemäß wird ein Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen eingesetzt; bevorzugtes Propylenglykol ist 1,2-Propylenglykol. Vorzugsweise wird Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 300 g/mol bis 35000 g/mol, insbesondere 4000 g/mol bis 6000 g/mol, und/oder Polypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von 250 g/mol bis 5000 g/mol, insbesondere 1500 g/mol bis 2500 g/mol eingesetzt. In den Copolymeren liegt das Gewichtsverhältnis von Propylenglykol zu Ethylenglykol in den Copolymeren vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 90:10, insbesondere von 60:40 bis 80:20. In den Copolymeren können die genannten Monomere statistisch verteilt oder als Blöcke vorliegen. Bevorzugt sind solche Copolymere, in denen an einen zentralen Polypropylenglykolblock Polyethylenglykolblöcke ankondensiert sind. In diesen liegt das Molgewicht des zentralen Polypropylenglykolblocks vorzugsweise im Bereich von 1000 g/mol bis 5000 g/mol, insbesondere von 1500 g/mol bis 2700 g/mol, und das Molgewicht jedes daran gebundenen Polyethylenglykolblocks im Bereich von 100 g/mol bis 6000 g/mol, insbesondere von 500 g/mol bis 3500 g/mol. Derartige Blockcopolymere sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Pluronic® PE im

Handel erhältlich. Der Gehalt an Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder Copolymer aus diesen im erfindungsgemäß eingesetzten Wäschennachbehandlungsmittel kann gewünschtenfalls bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, und insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise setzt man 0,1 g bis 10 g, insbesondere 0,5 g bis 2,5 g an erfindungswesentlichem Polymer pro 1 kg Textil ein.

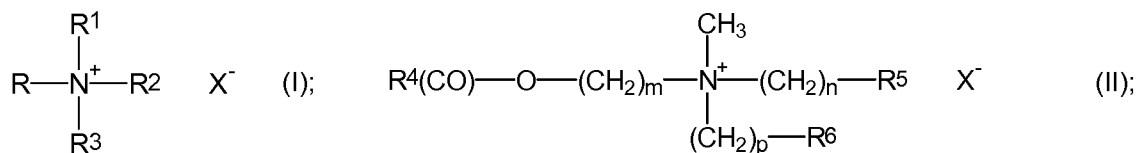
Das Material der Textilien, auf welche die erfindungsgemäße Verwendung sich bezieht oder die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, ist nicht kritisch. Der durch die Erfindung bewirkte Effekt tritt sowohl bei Wäschestücken aus proteinhaltigen Materialien, wie Seide und Wolle, aus cellulosehaltigen Materialien, wie Baumwolle, Celluloseregeneratfasern wie zum Beispiel Modal oder Lyocel, als auch bei solchen aus synthetischen Materialien, wie beispielsweise Polyester und Polyamid, und solchen aus Mischgeweben von mindestens zweier verschiedener Materialien auf.

Alle Prozentangaben, die im Zusammenhang mit den hierin beschriebenen Zusammensetzungen gemacht werden, beziehen sich, sofern nicht explizit anders angegeben, auf Gew.-%, jeweils bezogen auf die betreffende Zusammensetzung.

Wäschennachbehandlungsmittel, welche das erfindungsgemäß zu verwendende Polymer enthalten oder mit dieser zusammen verwendet oder im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind fest oder vorzugsweise flüssig und können beispielsweise auch als Einzeldosis (zum Beispiel verpackt in Beutel aus wasserlöslichem oder wasserdispergierbarem Material) vorliegen. Beispiele für konkrete Wäschennachbehandlungsmittel sind Wäschepflegemittel wie Weichspüler. Wäschennachbehandlungsmittel im Sinne der Erfindung können allein aus erfindungswesentlichen Polymer bestehen, insbesondere wenn dieses bei Raumtemperatur flüssig ist, erfindungswesentliches Polymer in Form einer wässrigen Lösung aufweisen, oder gewünschtenfalls übliche sonstige Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit erfindungswesentlichem Polymer wechselwirken.

In einer Ausführungsform der Erfindung können die als Nachbehandlungsmittel zum Einsatz kommenden Zubereitungen als Wäschepflegemittel ausgestaltet sein und dann zusätzliche Weichmacherkomponenten, vorzugsweise Betaine und/oder kationische Tenside, enthalten. Beispiele für textilweichmachende Komponenten sind quartäre Ammoniumverbindungen, kationische Polymere und Emulgatoren, wie sie in Haarpflegemitteln und auch in Mitteln zur Textilavivage eingesetzt werden.

Geeignete Beispiele sind quartäre Ammoniumverbindungen der Formeln (I) und (II),



wobei in (I) R und R¹ für einen acyclischen Alkylrest mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen, R² für einen gesättigten C₁-C₄ Alkyl- oder Hydroxyalkylrest steht, R³ entweder gleich R, R¹ oder R² ist oder für einen aromatischen Rest steht. X⁻ steht entweder für ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen. Beispiele für kationische Verbindungen der Formel (I) sind Didecyldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid oder Dihexadecylammoniumchlorid.

Verbindungen der Formel (II) sind sogenannte Esterquats. Esterquats zeichnen sich durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus und sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt. Hierbei steht R⁴ für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen; R⁵ steht für H, OH oder O(CO)R⁷, R⁶ steht unabhängig von R⁵ für H, OH oder O(CO)R⁸, wobei R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander jeweils für einen aliphatischen Alkylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. m, n und p können jeweils unabhängig voneinander den Wert 1, 2 oder 3 haben. X⁻ kann entweder ein Halogenid-, Methosulfat-, Methophosphat- oder Phosphation sowie Mischungen aus diesen sein. Bevorzugt sind Verbindungen, die für R⁵ die Gruppe O(CO)R⁷ und für R⁴ und R⁷ Alkylreste mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen R⁶ zudem für OH steht. Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-N,N-di(talgacyloxyethyl)ammonium-methosulfat, Bis-(palmitoyl)-ethyl-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat oder Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat.

In einer bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mittel die Weichmacherkomponenten in Mengen bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln eingesetzt werden können, sind neben Wasser vorzugsweise solche nichtwässrigen Lösungsmittel, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten niederen Alkoholen ableitbaren Ether. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel bis zu 95 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 90 Gew.-% Wasser, und bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtwässriges Lösungsmittel.

Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten können die Mittel Perlglanzmittel enthalten. Perlglanzmittel verleihen den Textilien einen zusätzlichen Glanz. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester; Fettsäurealkanolamide; Partialglyceride; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen; Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, Fettsäuren und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Weiterhin können flüssige Mittel zusätzlich Verdicker enthalten. Zur Erhöhung der Verbraucherakzeptanz hat sich der Einsatz von Verdickungsmitteln insbesondere bei gelförmigen Mitteln bewährt. Aus der Natur stammende Polymere, die als Verdickungsmittel Verwendung finden können, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose, und polymere Polysaccharid-Verdickungsmittel wie Xanthan; daneben kommen auch vollsynthetische Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane in Frage. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Verdicker, vorzugsweise in Mengen von bis zu 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

Weiterhin können die Mittel Geruchsabsorber und/oder gewünschtenfalls zusätzliche Farbübertragungsinhibitoren enthalten. In bevorzugten Ausführungsformen sind die Mittel zwar frei von zusätzlichem Farbübertragungsinhibitor, können aber gegebenenfalls 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-% Farbübertragungsinhibitor, der dann vorzugsweise ein Polymer aus Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Vinylpyridin-N-Oxid oder ein Copolymer aus diesen ist, enthalten. Brauchbar sind sowohl beispielsweise 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, Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, pyrrolidongruppenhaltige Polyester und Polyamide, gepfropfte Polyamidoamine, Polyamin-N-Oxid-Polymere, Polyvinylalkohole und Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren. Unter den Copolymeren sind solche aus Vinylpyrrolidon und Vinylimidazol im Molverhältnis 5:1 bis 1:1 mit einer durchschnittlichen gewichtsmittleren Molmasse im Bereich von 5 000 g/mol bis 50 000 g/mol, insbesondere 10 000 g/mol bis 20 000 g/mol bevorzugt.

Bevorzugte desodorierende Substanzen sind Metallsalze einer unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen und/oder einer Harzsäure mit Ausnahme der Alkalimetallsalze sowie beliebige Mischungen hiervon. Eine besonders bevorzugte unverzweigte oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte, ein- oder mehrfach hydroxylierte Fettsäure mit mindestens 16 Kohlenstoffatomen ist die Ricinolsäure. Eine besonders bevorzugte Harzsäure ist die Abietinsäure. Bevorzugte Metalle sind die Übergangsmetalle und die Lanthanoide, insbesondere die Übergangsmetalle der Gruppen VIII-a, Ib und IIb des Periodensystems sowie Lanthan, Cer und Neodym, besonders bevorzugt Cobalt, Nickel, Kupfer und Zink, äußerst bevorzugt Zink. Die Cobalt-, Nickel- sowie Kupfersalze und die Zinksalze sind zwar ähnlich wirksam, aus toxikologischen Gründen sind die Zinksalze jedoch zu bevorzugen. Als vorteilhaft und daher besonders bevorzugt als desodorierende Substanzen einzusetzen sind ein oder mehrere Metallsalze der Ricinolsäure und/oder der Abietinsäure, vorzugsweise Zinkricinoleat und/oder Zinkabietat, insbesondere Zinkricinoleat. Als weitere geeignete desodorierende Substanzen erweisen sich im Sinne der Erfindung ebenfalls Cyclodextrine, sowie Mischungen der vorgenannten Metallsalze mit Cyclodextrin, bevorzugt in einem Gewichtsverhältnis von 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt von 1:5 bis 5:1 und insbesondere von 1:3 bis 3:1. Der Begriff "Cyclodextrin" beinhaltet dabei alle bekannten Cyclodextrine, das heißt sowohl unsubstituierte Cyclodextrine mit 6 bis 12 Glucoseeinheiten, insbesondere alpha-, beta- und gamma-Cyclodextrine als auch deren Mischungen und/oder deren Derivate und/oder deren Mischungen.

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

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegen die Mittel, vorzugsweise in flüssiger Form, als Portion in einer ganz oder teilweise wasserlöslichen Umhüllung vor. Die Portionierung erleichtert dem Verbraucher die Dosierbarkeit. Bei dieser Ausführungsform beträgt der Wassergehalt der Nachbehandlungsmittel vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und liegt insbesondere im Bereich von 1 Gew.-% bis 12 Gew.-%.

Die Mittel können dabei beispielsweise in Folienbeutel eingepackt vorliegen. Beutelverpackungen aus wasserlöslicher Folie machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Waschgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwaschbecken, möglich. Der die Waschportion umgebende Folienbeutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf.

Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbar sind. Bekannteste Verfahren sind dabei die Schlauchfolienverfahren mit horizontalen und vertikalen Siegelnähten. Weiterhin geeignet zur Herstellung von Folienbeuteln oder auch formstabilen Waschmittelportionen ist das Thermoformverfahren (Tiefziehverfahren). Die wasserlöslichen Umhüllungen müssen allerdings nicht zwangsläufig aus einem Folienmaterial bestehen, sondern können auch formstabile Behältnisse darstellen, die beispielsweise mittels eines Spritzgussverfahrens erhalten werden können.

Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln aus Polyvinylalkohol oder Gelatine bekannt, die prinzipiell die Möglichkeit bieten, Kapseln mit einem hohen Befüllgrad bereitzustellen. Die Verfahren beruhen darauf, dass in eine formgebende Kavität das wasserlösliche Polymer eingeführt wird. Das Befüllen und Versiegeln der Kapseln erfolgt entweder synchron oder in nacheinander folgenden Schritten, wobei im letzteren Fall die Befüllung der Kapseln durch eine kleine Öffnung erfolgt. Die Befüllung der Kapseln erfolgt dabei beispielsweise durch einen Befüllkeil, der oberhalb von zwei sich gegeneinander drehenden Trommeln, die auf ihrer Oberfläche Kugelhalbschalen aufweisen, angeordnet ist. Die Trommeln führen Polymerbänder, die die Kugelhalbschalenkavitäten bedecken. An den Positionen an denen das Polymerband der einen Trommel mit dem Polymerband der gegenüberliegenden Trommel zusammentrifft findet eine Versiegelung statt. Parallel dazu wird das Befüllgut in die sich ausbildende Kapsel injiziert, wobei der Injektionsdruck der Befüllflüssigkeit die Polymerbänder in die Kugelhalbschalenkavitäten presst. Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln, bei dem zunächst die Befüllung und anschließend die Versiegelung erfolgt, basiert auf dem sogenannten Bottle-Pack®-Verfahren. Hierbei wird ein schlauchartiger Vorformling in eine zweiteilige Kavität geführt. Die Kavität wird geschlossen, wobei der untere Schlauchabschnitt versiegelt wird, anschließend wird der Schlauch aufgeblasen zur Ausbildung der Kapselform in der Kavität, befüllt und abschließend versiegelt.

Das für die Herstellung der wasserlöslichen Portion verwendete Hüllmaterial ist vorzugsweise ein wasserlöslicher polymerer Thermoplast, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien, vorzugsweise Hydroxypropylmethylcellulose und/oder Polyvinylalkohol-Blends. Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie Clariant L648. Das zur Herstellung der Portion verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich gegebenenfalls Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polysty-

rolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen. Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000 g mol^{-1} und insbesondere von 13.000 bis 70.000 g mol^{-1} liegt. Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplaste in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts, vorliegt.

Beispiele

Eine Waschmaschine LG F1494QD wurde mit den in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 genannten Testtextilien und ca. 5,25 kg eines Wäschepostens nach DIN EN 60456 beladen, der in Abwandlung zur Norm nicht geschichtet, sondern einfach gestopft wurde. Gewaschen wurde im Baumwollwaschgang bei 40 °C (Programmlaufzeit ca. 180 Minuten) unter Einsatz eines handelsüblichen gelförmigen Universalwaschmittels (Dosierung 73 ml, Zugabe im Hauptwaschgang über die Dosierschublade). 5 g Polyethylenglykol 6000 gelöst in 95 g vollentsalztem Wasser wurden über das Weichspüler-Dosierfach zugeführt; der Zeitpunkt der Dosierung oblag der Maschine, fand aber zuverlässig zu Beginn des finalen Spülgangs mit dem Wasserzulauf statt. Der so behandelte Wäscheposten und zum Vergleich ein gleich zusammengesetzter unbehandelter Wäscheposten wurden 10 oder 20 mal in einer Waschmaschine Bosch WAY284DE Logixx 7 im Baumwollwaschgang bei 40 °C (Programmlaufzeit je ca. 150 Minuten) unter Einsatz des gleichen handelsüblichen gelförmigen Universalwaschmittels (Dosierung 73 ml, Zugabe im Hauptwaschgang über die Dosierschublade) gewaschen, wobei zu Beginn jedes Hauptwaschgangs 30 g flüssigen standardisierten Schmutzes (SBL2004; wfk Testgewebe GmbH) zudosiert wurden.

Die Bewertung der Vergrauungsinhibierung und der farblichen Veränderung wurde durch fotometrische Bestimmung des Δy - und ΔE -Werts der behandelten und unbehandelten Textilien durchgeführt. Als Referenz für den ΔE -Wert wurde das nicht gewaschene originale Textil herangezogen. Die zu prüfenden Textilien wurden von beiden Seiten an je 5 Messpunkten (Eckpunkte und Zentrum einer quadratischen Fläche) vermessen. So ergaben sich je Prüftextil 10 Messpunkte, deren Einzelwerte zu einem Gesamtwert für die Differenzen der Helligkeitsunterschiede $\Delta\Delta y$ zwischen dem erfindungsgemäß behandelten und dem unbehandelten Textil vor und nach den Wäschen und zu einem Gesamtwert für den Farbunterschied ΔE zwischen den Textilien nach und vor den Wäschen gemittelt wurden. Dabei ist für den menschlichen Betrachter bei Farbunterschieden von 0,0 bis 0,5 kein bis fast kein Unterschied, von 0,5 bis 1,0 ein für das geübte Auge bemerkbarer Unterschied, von 1,0 bis 2,0 ein fast unmerklicher Farbunterschied, von 2,0 bis 4,0 ein wahrgenommener Farbunterschied, von 4,0 bis 5,0 ein deutlicher Farbunterschied gegeben; ein Unterschied oberhalb von 5,0 wird als andere Farbe bewertet.

Tabelle 1: Helligkeitsunterschiedsdifferenzen

Textil	$\Delta\Delta y$ nach 10 Wäschen	$\Delta\Delta y$ nach 20 Wäschen
Wfk 10A 100% BW	2,8	3,1
Wfk 12A 100% BW + o.A.	9,3	9,0
Frottierware 100% BW + o.A.	10,8	11,0
Bleichnessel 100% BW	6,3	3,6
Wfk 11A 100% BW	4,0	4,1
Nobl. Royal 100% BW + o.A.	3,7	4,1
Doppelripp 100% BW + o.A.	7,5	8,0
EMPA 221 100% BW	4,7	4,8
100% PA+ o.A.	7,5	6,2
100% CV + o.A.	8,9	5,4
Wfk 40A 100% PA	0,7	1,5
Wfk 30A 100% PA	5,0	4,4
Wfk 20A 65% PES / 35% BW	5,3	6,9
100% PAN + o.A.	7,0	4,8
81% PA/19% EL + o.A.	3,3	6,5
55% PES / 45% BW + o.A.	5,5	5,9
100% PES + o.A.	7,0	4,7
EMPA 213 65%PES/35%BW	3,7	4,1
Handtuch 100% BW nach EN 60456	5,7	5,1
Kopfkissenbezug 100% BW nach EN 60456	2,5	2,9

Man erkennt, dass die einmalige erfindungsgemäße Behandlung zu einer deutlich geringeren Vergrauerung führt.

Tabelle 2: Farbunterschiede

Textil	ΔE behandelt 10Zyklen	ΔE unbe- handelt 10Zyklen	ΔE behandelt 20Zyklen	ΔE unbe- handelt 20Zyklen
Wfk 10A 100% BW	0,6	1,7	1,8	3,2
Wfk 12A 100% BW + o.A.	0,9	3,8	1,2	4,3
Frottierware 100% BW + o.A.	0,8	4,9	1,3	5,3
Bleichnessel 100% BW	0,8	3,0	1,4	3,1
Wfk 11A 100% BW	0,5	2,6	1,5	3,9
Nobl. Royal 100% BW + o.A.	0,5	2,3	0,9	3,3
Doppelripp 100% BW + o.A.	0,8	4,4	2,5	6,0
EMPA 221 100% BW	1,6	3,4	2,6	4,9
100% PA+ o.A.	0,6	3,9	2,1	4,8
100% CV + o.A.	0,6	4,6	0,8	3,5
Wfk 40A 100% PA	0,2	0,4	0,5	1,2
Wfk 30A 100% PA	1,6	4,0	2,0	4,4
Wfk 20A 65% PES/35% BW	1,2	3,8	2,3	5,8
100% PAN+ o.A.	0,4	4,0	1,9	4,1
81% PA / 19% EL + o.A.	4,4	4,9	4,9	7,8
55% PES / 45% BW + o.A.	1,5	4,0	2,9	5,9
100% PES + o.A.	1,0	4,6	2,0	4,5
EMPA 213 65%PES/35%BW	0,7	2,6	1,1	3,3
Handtuch 100% BW nach EN 60456	2,3	4,9	3,5	4,7
Kopfkissenbezug 100% BW nach EN 60456	2,4	3,4	4,3	6,4

Man erkennt, dass die einmalige erfindungsgemäße Behandlung zu einer deutlich geringeren Verfärbung führt.

Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen im Spülschritt maschineller Waschverfahren zur Verminderung der Vergrauung von Textilien nach deren mehrfacher Wäsche.
2. Verwendung von mindestens einem Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen im Spülschritt maschineller Waschverfahren zur Verminderung des Eindrucks der Farbveränderung von Textilien nach deren mehrfacher Wäsche.
3. Verfahren zur Verminderung der Vergrauung und/oder zur Verminderung des Eindrucks der Farbveränderung von Textilien nach deren mehrfacher Wäsche, umfassend a) das Waschen verschmutzter Textilien in einer wässrigen waschmittelhaltigen Waschflotte, b) ein- oder mehrfaches Nachspülen der Textilien mit Wasser und c) mindestens einmaliges Nachspülen mit einer wässrigen Nachbehandlungsflotte sowie das mehrfache Wiederholen der Schritte a) bis c), wobei beim erstmaligen Durchlaufen des Schrittes c) die wässrige Nachbehandlungsflotte mindestens ein Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder einem Copolymer aus diesen enthaltendes Wäschenachbehandlungsmittel enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schritte a) bis c) 1 mal bis 50 mal, insbesondere 5 mal bis 20 mal wiederholt, ohne das Polymer einzusetzen.
5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2 oder Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die mehrfache Wäsche bei Waschtemperaturen unter 60 °C, vorzugsweise bei Waschtemperaturen unter 45 °C durchgeführt wird.
6. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder das Copolymer aus diesen als Bestandteil eines Nachspülmittels eingesetzt wird, das 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 80 Gew.-% bis 95 Gew.-% an dem Polymer enthält, oder das wasserhaltig und flüssig ist und 1 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, Polymer aus Ethylenglykol, Propylenglykol oder Copolymer aus diesen enthält.
7. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeit, während der die wässrige Nachbehandlungsflotte mit den gewaschenen Textilien in Kontakt bleibt, im Bereich von 1 Minute bis 60 Minuten, insbesondere von 5 Minuten bis 20 Minuten liegt.

8. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration an erfindungswesentlichem Polymer in der wässrigen Nachbehandlungsflotte im Bereich von 0,02 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 0,5 g/l liegt.
9. Waschmaschine mit einem Laugenbehälter, einer Wäschetrommel zur Aufnahme der zu waschenden Wäsche, einem Wasserzulaufsystem und einer Programmsteuerung, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschmaschine einen Vorratsbehälter für ein Polymer aus Ethylenglykol oder Propylenglykol oder das Copolymer aus diesen aufweist, aus dem das Polymer so programmgesteuert in den Nachspülschritt des Waschprozesses eingebracht werden kann, dass es nicht bei jedem Waschzyklus zum Einsatz kommen muss, wobei das Polymer in dem Vorratsbehälter in Form einer wässrigen Lösung, enthaltend vorzugsweise 10 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% des Polymers, vorliegt.
10. Verwendung, Verfahren oder Waschmaschine nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyethylenglykol ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 300 g/mol bis 35000 g/mol, insbesondere 4000 g/mol bis 6000 g/mol, und/oder das Polypropylenglykol ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 250 g/mol bis 5000 g/mol, insbesondere 1500 g/mol bis 2500 g/mol aufweist, oder in den Copolymeren das Gewichtsverhältnis von Propylenglykol zu Ethylenglykol im Bereich von 10:90 bis 90:10, insbesondere von 60:40 bis 80:20 liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/082332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D11/00
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	EP 0 219 048 A2 (BASF AG) 22 April 1987 (1987-04-22)	1
Y	column 1, line 1 - line 44 column 9, line 44 - line 57; claims	2-8,10
Y	----- WO 2008/152602 A1 (ECOLAB INC) 18 December 2008 (2008-12-18) page 12, line 13 - line 29; claims 1,2	1-8,10
Y	----- WO 95/33028 A1 (PROCTER & GAMBLE) 7 December 1995 (1995-12-07) page 7, line 13 - line 17; claims	1,3-8,10
Y	----- FR 2 564 852 A1 (RHONE POULENC CHIMIE DE BASE) 29 November 1985 (1985-11-29) claims	1-8,10
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 2018

Date of mailing of the international search report

08/03/2018

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/EP2017/082332

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2 806 001 A (WILLIE FONG ET AL) 10 September 1957 (1957-09-10) column 1, line 20 - line 47; claims -----	1-8,10
Y	EP 1 529 517 A2 (CLARIANT GMBH) 11 May 2005 (2005-05-11) claims; examples -----	2-8,10
X	DE 34 03 622 A1 (BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE [DE]) 14 August 1985 (1985-08-14) claims; figures -----	9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/082332

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0219048	A2	22-04-1987	AT 53065 T 15-06-1990
		CA 1269013 A 15-05-1990	
		DE 3536530 A1 23-04-1987	
		DE 3671470 D1 28-06-1990	
		EP 0219048 A2 22-04-1987	
		ES 2014962 B3 01-08-1990	
		JP H0765073 B2 12-07-1995	
		JP S6295399 A 01-05-1987	
		US 4746456 A 24-05-1988	
WO 2008152602	A1	18-12-2008	AU 2008263396 A1 18-12-2008
		BR PI0813148 A2 23-12-2014	
		CA 2686129 A1 18-12-2008	
		CN 101680158 A 24-03-2010	
		EP 2158352 A1 03-03-2010	
		JP 5226782 B2 03-07-2013	
		JP 2010530036 A 02-09-2010	
		US 2008307586 A1 18-12-2008	
		US 2011239379 A1 06-10-2011	
		US 2012030882 A1 09-02-2012	
		US 2015376548 A1 31-12-2015	
		US 2017096622 A1 06-04-2017	
		WO 2008152602 A1 18-12-2008	
WO 9533028	A1	07-12-1995	AT 187484 T 15-12-1999
		AU 2653995 A 21-12-1995	
		DE 69513820 D1 13-01-2000	
		EP 0763086 A1 19-03-1997	
		MA 23571 A1 31-12-1995	
		US H1514 H 02-01-1996	
		WO 9533028 A1 07-12-1995	
		ZA 9504398 B 24-01-1996	
FR 2564852	A1	29-11-1985	FR 2564852 A1 29-11-1985
		JP S6151098 A 13-03-1986	
US 2806001	A	10-09-1957	NONE
EP 1529517	A2	11-05-2005	EP 1529517 A2 11-05-2005
		JP 2005139177 A 02-06-2005	
		US 2005138739 A1 30-06-2005	
DE 3403622	A1	14-08-1985	DE 3403622 A1 14-08-1985
		IT 1183153 B 05-10-1987	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D3/00 C11D3/37 C11D11/00 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	EP 0 219 048 A2 (BASF AG) 22. April 1987 (1987-04-22)	1
Y	Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 44 Spalte 9, Zeile 44 - Zeile 57; Ansprüche	2-8,10
Y	WO 2008/152602 A1 (ECOLAB INC) 18. Dezember 2008 (2008-12-18) Seite 12, Zeile 13 - Zeile 29; Ansprüche 1,2	1-8,10
Y	WO 95/33028 A1 (PROCTER & GAMBLE) 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Seite 7, Zeile 13 - Zeile 17; Ansprüche	1,3-8,10
Y	FR 2 564 852 A1 (RHONE POULENC CHIMIE DE BASE) 29. November 1985 (1985-11-29) Ansprüche	1-8,10
	----- -/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Februar 2018		08/03/2018
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.
Y	US 2 806 001 A (WILLIE FONG ET AL) 10. September 1957 (1957-09-10) Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 47; Ansprüche -----	1-8,10
Y	EP 1 529 517 A2 (CLARIANT GMBH) 11. Mai 2005 (2005-05-11) Ansprüche; Beispiele -----	2-8,10
X	DE 34 03 622 A1 (BOSCH SIEMENS HAUSGERÄTE [DE]) 14. August 1985 (1985-08-14) Ansprüche; Abbildungen -----	9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/082332

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0219048	A2	22-04-1987	AT 53065 T 15-06-1990
		CA 1269013 A 15-05-1990	
		DE 3536530 A1 23-04-1987	
		DE 3671470 D1 28-06-1990	
		EP 0219048 A2 22-04-1987	
		ES 2014962 B3 01-08-1990	
		JP H0765073 B2 12-07-1995	
		JP S6295399 A 01-05-1987	
		US 4746456 A 24-05-1988	
WO 2008152602	A1	18-12-2008	AU 2008263396 A1 18-12-2008
		BR PI0813148 A2 23-12-2014	
		CA 2686129 A1 18-12-2008	
		CN 101680158 A 24-03-2010	
		EP 2158352 A1 03-03-2010	
		JP 5226782 B2 03-07-2013	
		JP 2010530036 A 02-09-2010	
		US 2008307586 A1 18-12-2008	
		US 2011239379 A1 06-10-2011	
		US 2012030882 A1 09-02-2012	
		US 2015376548 A1 31-12-2015	
		US 2017096622 A1 06-04-2017	
		WO 2008152602 A1 18-12-2008	
WO 9533028	A1	07-12-1995	AT 187484 T 15-12-1999
		AU 2653995 A 21-12-1995	
		DE 69513820 D1 13-01-2000	
		EP 0763086 A1 19-03-1997	
		MA 23571 A1 31-12-1995	
		US H1514 H 02-01-1996	
		WO 9533028 A1 07-12-1995	
		ZA 9504398 B 24-01-1996	
FR 2564852	A1	29-11-1985	FR 2564852 A1 29-11-1985
		JP S6151098 A 13-03-1986	
US 2806001	A	10-09-1957	KEINE
EP 1529517	A2	11-05-2005	EP 1529517 A2 11-05-2005
		JP 2005139177 A 02-06-2005	
		US 2005138739 A1 30-06-2005	
DE 3403622	A1	14-08-1985	DE 3403622 A1 14-08-1985
		IT 1183153 B 05-10-1987	