

(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
6. März 2008 (06.03.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/025505 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/12 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
C11D 3/22 (2006.01)

[DE/DE]; Alte Poststrasse 49, 85356 Freising (DE). **ZOR-JANOVIC, Jovica** [DE/DE]; Breitenbergstrasse 9, 85368 Moosburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/007494

(74) **Anwalt: WESTENDORP, Michael**; Patentanwälte, Splanemann Reitzner Baronetzky Westendorp, Rumfordstr. 7, 80469 München (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. August 2007 (27.08.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06017916.5 28. August 2006 (28.08.2006) EP

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

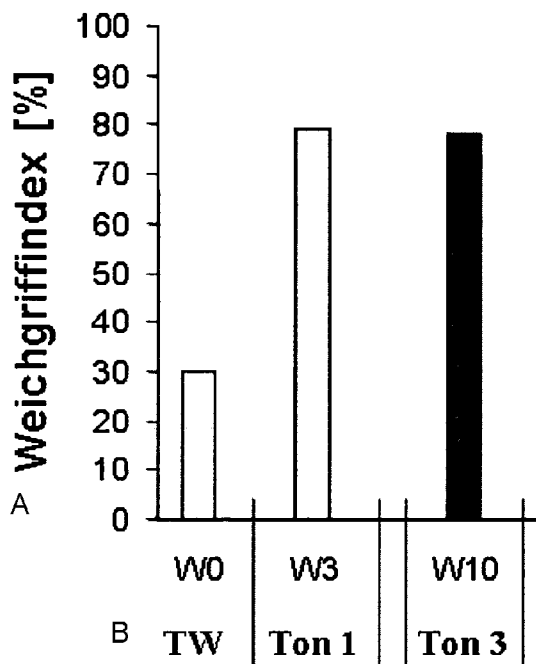
(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **SOHLING, Ulrich**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** LAUNDRY DETERGENT ADDITIVE BASED ON CLAY MINERALS AND PVP-CONTAINING COPOLYMERS

(54) **Bezeichnung:** WASCHMITTELADDITIV AUF DER BASIS VON TONMINERALIEN UND PVP-HALTIGEN COPOLYMEREN



A Softness index

B Clay

(57) **Abstract:** The invention discloses a laundry detergent additive for improving the softness of textile articles of manufacture, comprising at least the following components: a) a clay mineral; b) a PVP-VA copolymer. Also described are a process for preparing the laundry detergent additive and its preferred use.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung offenbart ein Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, enthaltend mindestens die folgenden Komponenten: a) ein Tonmineral; b) ein PVP/VA Copolymer. Weiterhin wird ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen bevorzugte Verwendung beschrieben.

WO 2008/025505 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

**WASCHMITTELADDITIV AUF DER BASIS VON
TONMINERALIEN UND PVP-HALTIGEN COPOLYMEREN**

Die Erfindung betrifft ein Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Der Einsatz von Waschmitteladditiven, die den Weichgriff der Wäsche erhöhen, ist seit langer Zeit bekannt und findet in vielen Waschmittelformulierungen Anwendung. Im Zuge sich ändernder Richtlinien zum Chemikalieneinsatz sowohl in der industriellen Anwendung als auch im Bereich der Haushaltschemikalien kommen viele der bis jetzt teilweise sehr erfolgreich eingesetzten Substanzen auf den Prüfstand. Auch die immer weiter zunehmende Zahl von Allergien und Unverträglichkeiten gegenüber einzelnen Waschmittelzusätzen erfordert eine verstärkte Anstrengung zum Ersatz problematischer Zusatzstoffe. Vor allem im Bereich der Weichspüler, d.h. bei Formulierungen, die den Weichgriff der Stoffe erhöhen, ist der Bedarf an unproblematischen Ersatzstoffen groß. Die Wirksubstanzen der Weichspüler werden auf den Textilfasern abgelagert und kommen damit über einen längeren Zeitraum in direktem Kontakt mit der Haut.

Die GB 1 400 898 beschreibt eine Waschmittelformulierung zur gleichzeitigen Reinigung und Verbesserung des Weichgriffs. Dazu werden anionische, ampholytische und zwitterionische synthetische Tenside, organische oder anorganische "Builder" sowie ein smektisches Dreischicht-Tonmineral verwendet.

Die EP 0 313 146 beschreibt eine Waschmittelformulierung zur Verbesserung des Weichgriffs. Diese enthält konventionelle Tenside, ein smektisches Tonmineral und Feuchtmittel, wie beispielsweise Polyole, davon abgeleitete Ether- und Esteralkohole sowie Mono- und Oligosaccharide. Des Weiteren enthält die Waschmittelformulierung polymere Flockulationsmittel, wie Polyethylenoxid, Polyacrylamid und Polyacrylat.

Waschmittelzusätze zur Verbesserung des Weichgriffs werden auch in der US 2005/0170997 beschrieben. Zur Verbesserung der Eigenschaften des Tonminerals werden Silikonöle und optional ionische Polymere sowie weitere Hilfsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Flockulationsmittel und Farbtransferinhibitoren verwendet.

Die EP 0 299 575 beschreibt eine Waschmittelzusammensetzung zur Erhöhung des Weichgriffs, bestehend aus einem smektischen Tonmineral und einem polymeren Flockulationsmittel, wie beispielsweise Polyethylenoxid mit Molekulargewichten zwischen 100.000 g/mol und 10.000.000 g/mol. Als weitere Zusätze können quaternäre Ammoniumverbindungen sowie anionische, nichtionische, amphotere und zwitterionische Tenside verwendet werden.

Die Steigerung des Tonmineralanteils steigert jedoch nicht im gleichen Maße den Weichgriff, so dass im Stand der Technik in nicht geringem Umfang auf weitere Zusätze zurückgegriffen werden muss. Beispiele hierfür sind die schon erwähnten quaternären Ammoniumsalze, Tenside, Flockulationsmittel und Silikonöle, sowohl alleine als auch in Kombination. Diese Zusätze erhöhen je-

doch in einem nicht unwesentlichen Maße die Kosten der Waschmittelformulierungen. Zudem sind sie im Vergleich zu Formulierungen mit hohem Tonmineralanteil schlechter biologisch abbaubar. Hinzu kommt, dass diese Zusätze in vielen Fällen gesundheitlich, vor allem im Bezug auf die Hautverträglichkeit und ihr allergenes Potential, bedenklich sind. Aus den genannten Gründen ist daher eine weitere Erhöhung des Tonanteils bei gleichzeitiger Verbesserung des Weichgriffs wünschenswert und sinnvoll.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, kostengünstige Waschmitteladditive für vor allem granulare Waschmittelformulierungen auf der Basis von Tonmineralien zu entwickeln, die die Nachteile des Standes der Technik vermeiden, und sich durch die Verwendung von Tonmineral, anderen gesundheitlich und ökologisch unbedenklichen Zusätzen, sowie einen verbesserten Weichgriff auszeichnen.

Nach einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird diese Aufgabe mit einem Waschmitteladditiv nach Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen weist dabei mindestens die folgenden Komponenten auf:

- a) ein Tonmineral;
- b) ein PVP-VA Copolymer.

Bei dem Tonmineral kann es sich dabei sowohl um einen natürlichen als auch einem synthetisch hergestellten Ton handeln. Die Begriffe Ton bzw. Tonmineral werden hierin gleichbedeutend verwendet. Auf den Aufbau besonders vorteilhafter Tonmineralien wird in den nächsten Abschnitten ausführlich eingegangen. Der

Einfluss von Tonmineralen auf den Weichgriff von Textilfasern, wie beispielsweise Baumwolle, wird dadurch begründet, dass sich das Tonmineral aufgrund seiner morphologischen Eigenschaften, wie z.B. plättchenförmige Alumo-Silicate mit einem Teilchengrößendurchmesser kleiner als 2 μm , und seiner chemisch-physikalischen Eigenschaften, wie dem Gleitverhalten, zwischen und/oder auf den Baumwollfasern ablagert. Dadurch können die Fasern untereinander besser gleiten, was zur Verbesserung des Weichgriffs führt. Neben der Verbesserung des Weichgriffs unterstützt der Ton auch den Waschvorgang, indem er Schmutzpartikel absorbiert und diese im Nachwaschen leichter entfernt werden können.

Bei dem erfindungsgemäßen Waschmitteladditiv wurde überraschend gefunden, dass sich bei Verwendung einer Kombination aus mindestens einem Tonmineral und mindestens einem PVP (Polyvinylpyrrolidon)- und VA (Vinylacetat) haltigen Copolymer der Weichgriff signifikant verbessert. Die Copolymere können dabei mit sowohl regelmäßig oder unregelmäßig alternierenden Struktureinheiten (bspw. -A-B-A-B-A- oder -A-A-A-B-B-A-B-B-B-), sowie auch als Blockcopolymere vorliegen (bspw. A_x-B_y). Mögliche, nicht beschränkende Strukturen für Blockcopolymere schließen A_xB_y -Blockcopolymere, $A_xB_yA_z$ -Triblockcopolymere, $A_xB_yC_z$ -Triblockcopolymere, $A_y(B_x)_z$ -Blockcopolymere oder Copolymere mit einer Block A-Rückgratkette und B-Seitenketten (Kammpolymere) sowie Gemische der Vorgenannten mit ein. Die Kombination aus Tonmineral und PVP/VA Copolymer verbessert dabei nach einem Aspekt der Erfindung die Abscheidung des Tonminerals auf der Textilfaser und erhöht damit den Weichgriff des Tonminerals.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich überraschend gezeigt, dass die Verwendung mindestens eines PVP/VA Copolymers eine unerwartete Verbesserung des Weichgriffs bereitgestellt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das Waschmitteladditiv ein Tensid. Allgemein können die dem Fachmann

geläufigen Tenside eingesetzt werden. Bei den Tensiden handelt es sich um geladene (ionisches Tensid) bzw. ungeladene (nichtionisches Tensid), grenzflächenaktive organische Verbindungen, wobei zumindest ein hydrophiler Molekülabschnitt in polaren Lösungsmitteln löslich und in unpolaren Lösungsmitteln schlecht beziehungsweise nicht löslich ist. Des Weiteren enthält das Tensid mindestens einen weiteren hydrophoben Molekülabschnitt, der in unpolaren Lösungsmitteln löslich und in polaren Lösungsmitteln schlecht beziehungsweise nicht löslich ist. Eine allgemeine Definition für Tenside findet sich auch beispielsweise im Römpp Chemie-Lexikon, 9 Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1995, S. 4495-4499. Demnach sind Tenside Substanzen, welche die Grenzflächenspannung herabsetzen und einen charakteristischen Aufbau aus mindestens einer hydrophilen und einer hydrophoben Gruppe aufweisen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform sind bevorzugte Tonmineralien dabei smektische Tonminerale. Diese Tone besitzen einen Aufbau aus schichtförmigen Polysilicateinheiten. Beispiele für smektische Tonminerale sind Beidellite, Hectorite, Saponite, Stevensite, Nontronite und Montmorillonite bzw. Bentonite.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem Tensid um ein nichtionisches Tensid. Häufig wiederkehrende Strukturelemente bei nichtionischen Tensiden sind dabei hydrophobe Kohlenwasserstoffketten und hydrophile Ethylenoxidketten, Propylenoxidketten oder Polyole. Nicht beschränkende Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholethoxylate, Polyethylenglycolether, Alkylglycoside, Alkylpolyglycoside, Sorbitanfettsäureester, Alkylphenylethoxylate, Alkylphosphinoxide und Silicontenside.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem PVP/VA Copolymer um ein Copolymer, das nur Polyvinylpyrrolidon- und Polyvinylacetat-Monomereinheiten enthält. Nach einer alter-

nativen Ausführungsform enthält das PVP/VA Copolymer jedoch neben den Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und den Vinylacetat-Monomereinheiten noch ein oder mehrere andere Monomereinheiten. Diese anderen Monomereinheiten können in einem Anteil von 0,1 bis 20 mol-% in dem PVP-VA Copolymer enthalten sein. Geeignete Monomere sind beispielsweise Vinylimidazol, Vinyloxazolidon, Vinylpropionat, Methyl- oder Ethyl(meth)acrylat.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform weist das PVP/VA Copolymer allgemein einen Gehalt an Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten von etwa 1 bis 99 % auf.

Es ist auch bevorzugt, dass das PVP/VA Copolymer einen Anteil an Vinylacetat (VA)-Monomereinheiten von mindestens etwa 20 %, vorzugsweise mindestens 30 %, weiter bevorzugt mindestens 40 %, weiter bevorzugt mindestens 50 %, aufweist. So wurde gefunden, dass die Verbesserung des Weichgriffs mit steigendem Gehalt bzw. Anteil des PVP/VA Copolymers an VA überraschend zunimmt. Weiter ist es bevorzugt, dass das PVP/VA Copolymer einen Anteil an Vinylacetat-Monomereinheiten von nicht mehr als etwa 90 %, vorzugsweise nicht mehr als 80 %, weiter bevorzugt nicht mehr als 75 %, aufweist.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs weist das PVP/VA Copolymer ein Verhältnis von Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu Vinylacetat-Monomereinheiten zwischen etwa 80:20 und 20:80, insbesondere zwischen etwa 70:30 und 30:70 auf. Unter technischen Gesichtspunkten werden bevorzugt pulverförmige PVP/VA Copolymere verwendet. Derartige pulverförmige PVP/VA Copolymere weisen bevorzugt ein Verhältnis von Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu Vinylacetat-Monomereinheiten zwischen etwa 70 : 30 und 60 : 40 auf. Es ist aber auch möglich, PVP/VA Copolymere einzusetzen, die in gelöster Form verarbeitet werden, beispielsweise als wässrig-alkoholische Lösung. Diese weisen einen höheren Anteil an Vinyl-

acetat-Monomeren auf. Ein beispielhaftes Copolymer weist ein Verhältnis von Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu Vinylacetat-Monomereinheiten von etwa 50 : 50 auf.

Die PVP/VA-Comonomeren weisen bevorzugt eine Molmasse im Bereich von 100.000 bis 1.000.000 g/mol auf. Bevorzugte Bereiche für die Molmasse sind 300.000 - 900.000 g/mol sowie 500.000 bis 800.000 g/mol.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Waschmitteladditiv mindestens ein Carrageenan. Überraschenderweise wurde gefunden, dass das Carrageenan sowohl für sich genommen, als auch in Verbindung mit dem Tonmineral, dem Tensid und/oder dem PVP/VA Copolymer, den Weichgriff weiter verbessert.

Carrageenane sind dem Fachmann als solche bekannt und es können alle geläufigen Carrageenane im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Sie sind die Salze von linearen Galaktose-Polysacchariden (marinen Ursprungs).

Kommerziell bedeutungsvoll sind λ -Carrageenan, K-Carrageenan und ι -Carrageenan. λ -Carrageenan ist ein Kettenmolekül, das aus dimeren Bausteinen, β -D-Galactosido(1,4)- α -D-Galactose, aufgebaut ist. Diese Dimere sind dabei 1,3-glycosidisch miteinander verknüpft. Die primäre Alkoholgruppe der α -D-Galactose ist mit Schwefelsäure verestert, und die Hydroxygruppen am C2 beider Galactosen sind ebenfalls zu etwa 70% mit Schwefelsäure verestert. λ -Carrageenan hat demnach einen Sulfat-Gehalt zwischen 32 und 39%. K- und ι -Carrageenan sind aus dem Dimer Carrabiose aufgebaut, in welchem β -D-Galactose 1,4-glycosidisch an α -D-3,6-Anhydrogalactose gebunden ist. Diese Dimere sind durch 1,3-glycosidische Bindungen zu einem Kettenmolekül verknüpft. Der Unterschied zwischen den beiden Carrageenantypen liegt in der Sulfatierung. Beim K-Carrageenan befindet sich die Sulfatester-Gruppe am C-4 der Galactose, der Sulfat-Gehalt schwankt dabei

zwischen 25 und 30%. Beim ι -Carrageenan ist zusätzlich die Hydroxygruppe am C-2 der Anhydrogalactose mit Schwefelsäure verestert. Der Sulfat-Gehalt liegt zwischen 28 und 35 %. Das durchschnittliche Molekulargewicht von Carrageenan liegt zwischen 100.000 g/mol und 800.000 g/mol.

Aufgrund ihrer Zulassung in Lebensmitteln (Carrageenan ist als E407 zugelassen) sind Carrageenane gesundheitlich und ökologisch unbedenkliche Zusatzstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv mindestens ein Carrageenan mit einem Molekulargewicht von 50.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, weiter bevorzugt 100.000 g/mol bis 800.000 g/mol.

In einer weiteren Ausführungsform enthält das Waschmitteladditiv mehr als 0,0001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,001 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Carrageenan, bezogen auf die Masse des Tonminerals. Bei einem Zusatz von mehr als 0,1 Gew.-% wird meist keine weitere Verbesserung beobachtet, sodass ein höherer Anteil an Carrageenan unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr bzw. allenfalls eingeschränkt sinnvoll ist. Meist ist ein Zusatz von bis zu 0,06 Gew.-% ausreichend, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

Nach einer besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das smektische Tonmineral ein Bentonit. Wie beispielsweise in *R. Fahn, N. Schall, Tenside Detergents, 22. Jahrgang, Heft 2, 1985* beschrieben, besteht Bentonit zum größten Teil aus Montmorillonit. Das Aluminiumsilicat Montmorillonit ist dabei ein Dreischichtmaterial, aufgebaut aus zwei SiO_4 -Tetraederschichten, zwischen denen sich eine Oktaederschicht aus vorwiegend Aluminiumionen befindet. Durch isomorphen Ersatz der dreiwertigen Aluminiumionen durch zweiwertige Ionen, wie beispielsweise Calcium oder Magnesium, entsteht eine negative Überschuss-

ladung, die z.B. durch Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ ausgeglichen werden kann. Durch den Austausch dieser Kationen wirkt der Bentonit auch als Ionenaustauscher. Zusätzlich zu den unterschiedlichen Ladungen beeinflussen Kationen wie Na^+ und Ca^{2+} auch ganz wesentlich das Quellverhalten des Bentonits. So bewirken eingelagerte Calciumionen einen engeren schichtförmigen Aufbau, während eingelagerte Natriumionen eine offenere Schichtung des Bentonits erlauben. Zudem ist der Bentonit in der Lage, Tenside einzulagern und damit seine Absorptionsfähigkeit an textilem Gewebe zu verändern.

Nach einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wurde auch gefunden, dass die Teilchengröße des Tonminerals einen Einfluss auf die Verbesserung des Weichgriffs haben kann. So hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn das Tonmineral in Teilchenform vorliegt, wobei mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 14 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 50 Gew.-% der Teilchen, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 30 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als etwa 600 nm aufweisen. Die Bestimmung der Teilchengrößen kann nach Standardverfahren wie der Laserbeugungsmethode mit einem Fritsch Particle Sizer Analysette 22 Economy (Fa. Fritsch, DE) nach den Angaben des Herstellers, auch bezüglich der Probenvorbehandlung, erfolgen. Die Probe wird in deionisiertem Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln homogenisiert und 5 Minuten mit Ultraschall behandelt. Nach einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Teilchengrößenbestimmung wie in Jasmund / Lagaly, „Tonminerale und Tone“, Steinkopf-Verlag Darmstadt (1993), Seite 16 und der dort in Bezug genommenen Literaturstelle Tributh & Lagaly (1986) „Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen“, GIT Fachz. Lab 30:524 und 771, angegeben.

Die vorstehenden bevorzugten Teilchengrößen des Tonminerals gelten nach einem alternativen Aspekt der vorliegenden Erfindung

auch unabhängig von dem Einsatz des Tonminerals in einem Waschmittel bzw. Waschmitteladditiv in Kombination mit dem PVP/VA Copolymer, dem Tensid und/oder dem Carrageenan.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt das Tonmineral, insbesondere der Bentonit, in aktivierter Form vor, d.h. zwischen den Schichten gelagerte zwei- oder dreiwertige Kationen werden gegen einwertige Ionen, wie Natriumionen oder Protonen, ausgetauscht. Derartige aktivierte Tonminerale werden in an sich bekannter Weise, z.B. mit Soda, hergestellt. Durch den Austausch der Ionen erhöht sich die Quellfähigkeit des Bentonits, was wiederum die Absorptionseigenschaften beeinflusst.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Tonmineral, insbesondere der Bentonit, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50%, bevorzugt mindestens 60% und besonders bevorzugt mindestens 80% der Kationenaustauschkapazität (CEC) von einwertigen Kationen, wie beispielsweise Na^+ , K^+ oder NH_4^+ , gebildet wird.

Bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-% Tonmineral, wie beispielsweise Bentonit. Der hohe Anteil an Tonmineral, wie z.B. Bentonit, senkt die Kosten des Waschmitteladditivs im Vergleich zum Tensid oder den weiteren polymeren Zusätzen. Zudem sind in vielen Fällen bei niedrigen Konzentrationen von Tensid und Polymer bzw. Copolymer keine chemikalienrechtlichen Einstufungen des Produkts erforderlich. Daraus resultieren niedrigere Kosten bei der Lagerung, dem Transport und der späteren Handhabung des Waschmitteladditivs. Die prozentualen Angaben beziehen sich auf ein Tonmineral, welches noch eine Restfeuchte von etwa 10 Gew.-% aufweist.

Besonders bevorzugt ist das nichtionische Tensid des Waschmitteladditivs ausgewählt aus der Gruppe der Fettalkoholethoxylate und Polyethylenglycolether. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Herstellungsverfahren. Beide Gruppen weisen einen gleichen Grundaufbau aus einer linearen oder verzweigten hydrophoben Kohlenwasserstoffkette (C_x) und einer hydrophilen Ethylenoxidkette (EO_y) mit endständigen Alkoholgruppe(n) auf. Diese steuern sowohl die Effizienz, d.h. die notwendige Tensidmenge, als auch die Temperaturempfindlichkeit der Tensidklasse. Innerhalb der hydrophilen Ethylenoxidgruppe können zudem einzelne Ethylenoxideinheiten gegen Propylenoxideinheiten ausgetauscht sein. Die daraus resultierenden Änderungen des hydrophoben/hydrophilen Charakters können dabei gezielt bei der Auswahl der Tenside genutzt werden. Vor allem die Fettalkoholethoxylate können aus natürlichen Rohstoffen gewonnen werden und sind in der Regel nahezu vollständig biologisch abbaubar.

Insbesondere bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv bezogen auf die Masse Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 0,01-Gew. %, insbesondere bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Fettalkoholethoxylat und/oder Polyethylenglycolether. Bei einem Zusatz von mehr als 0,1 Gew.-% wird meist keine weitere Verbesserung beobachtet, sodass ein höherer Anteil an Fettalkoholethoxylat und/oder Polyethylenglycolether unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr bzw. allenfalls eingeschränkt sinnvoll ist. Meist ist ein Zusatz von bis zu 0,06 Gew.-% ausreichend, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

Bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv bezogen auf die Masse Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylacetat (PVP/VA) Copolymer. Bei einem Zusatz von mehr als 0,1 Gew.-% wird meist keine weitere Verbes-

serung beobachtet, sodass ein höherer Anteil an Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylacetat (PVP/VA) Copolymer unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht mehr bzw. allenfalls eingeschränkt sinnvoll ist. Meist ist ein Zusatz von bis zu 0,06 Gew.-% ausreichend, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten.

Bevorzugt enthält das Waschmitteladditiv bezogen auf die Masse Tonmineral mehr als 0,05 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 1 Gew.-% Wasserglas. Unter Wasserglas versteht man, (wie in Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101 Auflage, Walter de Gruyter, 942, 1995, beschrieben) Natrium- und Kaliumsilicate der allgemeinen Zusammensetzung $M_2O \cdot nSiO_2$ mit $M = Na, K$ und $n \approx 1,2,3,4$, die in Wasser löslich sind und in der Technik häufig als mineralischer Leim verwendet werden. Da Wasserglas stark alkalisch und daher reizend ist, wird bevorzugt der Anteil an Wasserglas geringer als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt geringer als 3 Gew.-% gewählt. Die Prozentangaben beziehen sich auf den Feststoffanteil des Wasserglases. Das Modul ($SiO_2 : Na_2O$) des Wasserglases wird bevorzugt im Bereich von 2,4 bis 3,5, besonders bevorzugt 2,6 bis 3,4 gewählt. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass sich mit einem wasserglasbasierten Bindsystem z.B. Granulate einfacher lösen und damit verbesserte Weichgriffeffekte zeigen. Die Verwendung von Wasserglas vermeidet zudem die Bildung von kompakten Flocken aus geladenen Polymeren (teilweise protonierten Copolymer PVP/VA) und entgegengesetzt geladenen Tonlamellen, die sich einerseits schlechter lösen und andererseits sich deshalb auch im geringeren Umfang auf der Faser deponieren würden. Dieser Effekt kann umgangen werden, indem man ein wässriges Binde-mittelsystem verwendet, welches auf einem Wasserglas basiert. Bevorzugt werden die Wassergläser in einem Feststoffgehalt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% verwendet, vorzugsweise zwischen 3 und 5 Gew.-%. Neben einem Granulat kann das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv auch in flüssiger Form oder in Form von Pulver bezie-

hungsweise Formkörpern, wie beispielsweise Tabletten oder Kugeln, vorliegen. Die Verwendung der Wassergläser stellt dabei sicher, dass ein hinreichend schneller Zerfall der Granulate oder Formkörper eintritt und führt somit in Kombination mit den angegebenen Komponenten des Waschmitteladditivs zu einem erhöhten Weichgriff.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Waschmitteladditivs, umfassend mindestens die folgenden Schritte:

- a) Bereitstellen mindestens eines Tonminerals, insbesondere eines smektischen Tonminerals;
- b) Bereitstellen mindestens eines PVP-VA Copolymers;
- c) Mischen des mindestens einen PVP-VA Copolymers und des mindestens einen Tonminerals.

Bevorzugt umfasst das Verfahren zur Herstellung eines Waschmitteladditivs, dass vor, gleichzeitig mit oder nach Schritt c) mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, beigemischt wird. Dies kann zusammen mit dem PVP-VA Copolymer und dem Tonmineral bereitgestellt werden und mit diesen in der dem Fachmann geläufigen Weise vermischt werden.

Insbesondere bevorzugt wird das Tensid und/oder PVP-VA Copolymer in Form einer gemeinsamen oder getrennten wässrigen Lösung bereitgestellt. Neben Wasser eignen sich dabei auch polare organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Formamid, Dimethylformamid, Pyridin, Dimethylsulfoxid enthaltende Lösungen.

Bevorzugt werden das Tensid und das PVP-VA Copolymer in einem ersten Schritt vermischt. Dies kann sowohl aus den Reinsubstanzen, als auch insbesondere bevorzugt aus wässrigen Lösungen des Tensids und des PVP-VA Copolymers erfolgen. Anschließend werden diese mit den dem Fachmann bekannten Methoden auf das Tonmineral aufgebracht. Die Aufbringung kann dabei durch Aufsprühen oder durch Vermischen in einem Mischer mit dem Tonmineral erfolgen. Zur intensiven Vermischung wird bevorzugt eine mechanische Wirbelschicht erzeugt. Dazu können allgemein die im Stand der Technik bekannten Intensivmischer in chargen(batch)-weisem oder kontinuierlichen Verfahren verwendet werden.

Weiterhin bevorzugt wird die Mischung aus PVP-VA Copolymer, Tensid und Tonmineral dann getrocknet und gegebenenfalls zu Granulat, Presslingen oder Tabletten geformt. Die Granulate werden nach der Vermischung (Nassgranulation) getrocknet und abgesiebt. Typischerweise werden durch Siebung entsprechende Teilchengrößen eingestellt, wie sie in der Waschmittelindustrie üblich sind, beispielsweise in einem Kornbandbereich zwischen 0,2 und 1,2 mm, 0,4 und 1,4 mm, 1,0 und 2,0 mm. Die Herstellung von Formkörpern, wie z.B. Presslingen oder Tabletten, kann mit den dem Fachmann bekannten Methoden und Zusätzen erfolgen. Beispiele für Zusätze sind Bindemittel, Überzüge (coatings) sowie Zusätze (z.B. Carbonate und Zitronensäure), die das Auflösen der Formkörper erleichtern.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung des Waschmitteladditivs den Zusatz von Carrageenan wie hierin beschrieben. Dieses kann in einer separaten wässrigen Lösung zugegeben werden oder in einer gemeinsamen Lösung mit Tensid und PVP-VA Copolymer mit dem Tonmineral vermischt werden. Durch den Zusatz von Carrageenan wird dabei der Weichgriff überraschenderweise weiter verbessert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Verfahren zur Herstellung des Waschmitteladditivs die Zugabe von Wasserglas, insbesondere in Form einer wässrigen Lösung. Dabei wird z.B. eine Wasserglaslösung (Feststoffgehalt bevorzugt ca. 34 - 36%) beispielsweise des Moduls 3,2 verwendet (Modul = Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$). Bevorzugte Bereiche des Moduls sind bereits weiter oben angegeben worden. Diese Lösung kann weiter verdünnt werden und beispielsweise im Verhältnis 2-3:1 mit Wasser vermischt und dann im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Es ist jedoch auch möglich, festes Wasserglas zu verwenden. Die Verwendung von Wasserglas verbessert dabei das Lösen des fertigen Granulats und verhindert somit eine Flockenbildung, welche eine gleichmäßige Verteilung des Tongranulats auf der Textilfaser erschwert.

Nach einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird das hierin beschriebene Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs verwendet. Dabei eignet sich das Waschmitteladditiv auch als separater Weichspüler sowohl in fester, z.B. granularer, als auch in flüssiger Form. Neben der Verbesserung des Weichgriffs erhöhen die Komponenten, wie beispielsweise das (nichtionische) Tensid oder auch das Tonmineral, das Lösen der Schmutzpartikel und die Stabilisierung derselbigen in der Waschlösung.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Waschmitteladditiv als Komponente von flüssigen oder festen Wasch-, Reinigungs- und Pflegemitteln verwendet, wobei sich die vorstehenden Vorteile zeigen. Dies reduziert den Waschmittelverbrauch und senkt die Kosten für den Endverbraucher und vereinfacht den Waschprozess. Es können alle herkömmlichen Wasch-, Reinigungs- und Pflegemittel verwendet werden, wie beispielsweise Textilwaschmittel, Geschirrspülmittel, Handseifen, Fleckenentferner, Bleichmittel, Duschgele, Shampoos, Body Lotions, Cremes, Reini-

gungs- und Pflegemittel für z.B. Kraftfahrzeuge, Schiffe und Flugzeuge, sowie zur Oberflächenbehandlung oder Imprägnierung.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs zur Verbesserung des Weichgriffs und/oder der Farbtonerhaltung von Stoffen und/oder Textilien (textiler Materialien), insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Baumwolle, Seide, Schafswolle, Polyester, Polyamid, Elastan[®], Nylon[®], Viskose, insbesondere von baumwollhaltigen Stoffen.

Noch ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einem Carrageenan in einem Waschmitteladditiv und/oder einer Wasch-, Reinigungs- oder Pflegemittelzusammensetzung, insbesondere zur Verbesserung des Weichgriffs und/oder der Farbtonerhaltung von textilen Materialien bzw. Stoffen.

Die Erfindung wird im Weiteren unter Bezugnahme auf die verwendeten Test- und Untersuchungsmethoden, Beispiele und Figuren näher erläutert. Diese dienen nur zur Veranschaulichung und beschränken die Erfindung dabei in keiner Weise.

Figur 1 zeigt die Ergebnisse aus Waschversuchen zum Weichgriffindex bei Verwendung eines erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs;

Figur 2 zeigt den Einfluss verschiedener Waschmitteladditive auf den Weichgriffindex.

Figur 3 zeigt den Einfluss eines erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs (mit PVP/VA Copolymer) und eines Vergleichs-Waschmitteladditivs (mit PVP/VI Copolymer) auf den Weichgriffindex.

Figur 4 zeigt die Abhängigkeit der Weichgriffverbesserung verschiedener erfindungsgemäßer Waschmitteladditive vom Anteil der VA-Monomereinheiten im PVP/VA Copolymer.

1. Verwendete Materialien und Methoden

1.1 Testwaschmittel

Für die folgenden Waschversuche wurde ein Standard-Testwaschmittel verwendet. Dazu wurde das Testwaschmittel IEC 60456, das von dem Wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V. bezogen wurde, verwendet. Die Zusammensetzung dieses Testwaschmittels ist in der Tabelle 1 dargestellt. Die Komponenten Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylethylendiamin waren kein Bestandteil des Testwaschmittels und wurden vor der Dosierung mit dem Testwaschmittel vermischt. Diese Komponenten wurden ebenfalls vom Wfk-Forschungsinstitut für Reinigungstechnologie e. V. bezogen. Die Angaben über die Massenkonzentration dieser Komponenten im Testwaschmittel sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung von IEC 60456 (Referenz Basiswaschmittel Typ A). Ergänzend zum Basiswaschmittel wurden die Bleichkomponenten Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylenethylen-diamin zugesetzt.

Komponente	Gew. -%
Lineares Na-Alkyl-benzolsulfonat	8,8 %
Ethoxylierter Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ (7 EO)	4,7 %
Na-Seife	3,2 %
Entschäumer DC2-4248S	3,9 %
Zeolith 4A	28,3 %
Na-Karbonat	11,6 %
Na-Salz eines Copolymers aus Acryl- und Maleinsäure (Sokalan CP5)	2,4 %
Na-Silicat	3,0 %
Carboxymethylcellulose	1,2 %
Dequest 2066	2,8 %
Optischer Aufheller	0,2 %
Na-Sulfat	6,5 %
Protease	0,4 %
Total Basiswaschmittel:	77 %
Natriumperborat-Tetrahydrat	15,3 %
Tetraacetylenethylen-diamin (TAED)	7,7 %

1.2 Waschversuche

Für die Waschversuche wurden handelsübliche Handtücher der Fa. Frottana-Textil GmbH & Co. KG, Qualität: 4264 g/m², Größe:

50x100 cm verwendet. Es wurden immer je 8 Handtücher in einer Waschmaschine gewaschen. Als Referenz dienten Handtücher, die nur mit Testwaschmittel gewaschen worden waren. In jeder Waschrreihe wurde zur Analyse auch Baumwolltestgewebe mitgewaschen. Pro Waschgang wurde 90 g Testwaschmittel inklusive Natriumperborat-Tetrahydrat und Tetraacetylenhendiämin und 10 g des Waschmitteladditivs verwendet (die Zusammensetzung der Additivgranulate ist bei den entsprechenden Beispielen der Waschversuche aufgeführt). Alle Waschversuche wurden mit Waschmaschinen von BOSCH, Typ WFG 2460, Waschprogramm "Baumwolle, 60°C" durchgeführt. Die Wasserhärte betrug 21° DH. Dies entspricht einem Ca²⁺-Gehalt von 3,7 mmol/l. Die Handtücher wurden in einem abgeschlossenen Raum bei Raumtemperatur an Luft getrocknet.

1.3 Weichgrifftest

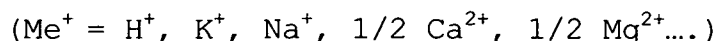
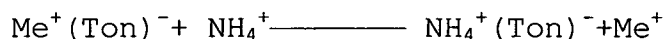
Beim Weichgrifftest beurteilen je 15 Personen durch Greifen und Fühlen mit der Hand, welche Handtücher im Vergleich untereinander weicher bzw. härter sind. Dabei wurde darauf geachtet, dass jeweils eine bestimmte Fläche oder Teil des Tuches nur ein Mal von einer Person gegriffen wird. Wenn man z. B. jeweils acht Handtücher, die mit dem Testwaschmittel und dem Waschmitteladditiv mit der gleichen Zahl an Handtüchern, die nur mit Testwaschmittel gewaschen wurden, vergleicht, wird jedes Handtuch an unterschiedlichen Stellen zwei Mal beurteilt (Doppelbestimmung). Auf einer Bewertungsskala kann jedes Handtuch max. 30 Punkte erreichen. Die Punktezahl wird dann in Prozenten bzw. als Weichgriffindex (0 Punkte entsprechen 0% und 30 Punkte ergeben 100%) ausgedrückt. Der prozentuale Anteil bzw. Weichgriffindex bedeutet, dass in z. B. 50% der Fälle (wenn die Punktezahl 15 betrug) die entsprechende Probe für weicher befunden wurde als die Referenzprobe.

1.4 Bestimmung des Veraschungsrückstandes

Für die Bestimmung des Veraschungsrückstandes wurden ca. 5 g Probenmaterial (des gewaschenen Handtuches oder des gewaschenen Testgewebes) im Porzellantiegel eingewogen, verascht und dann für 60 Minuten im Ofen bei 850°C geglüht. Nach Erkalten im Exsikkator wurden die Proben gewogen und die Gewebeamenge in Gewichtsprozent des eingewogenen Gewebes berechnet. Zum Vergleich wurden auch Proben verascht, die gar nicht und nur mit Testwaschmittel gewaschen worden waren. Aus der Differenz der Veraschungsrückstände der Proben, die mit entsprechenden Additiven bzw. Granulaten und der Proben, welche nur mit Testwaschmittel gewaschen worden waren, wurde der "Netto-Veraschungsrückstand" ermittelt.

1.5 Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (CEC) und der Kationenanteile

Prinzip: Der Ton (beispielsweise Bentonit) wird mit einem großen Überschuss an wässriger NH₄-Cl-Lösung behandelt, ausgewaschen und die auf dem Ton verbliebene NH₄⁺-Menge nach Kjeldahl bestimmt.



Geräte: Sieb, 63 µm; Erlenmeyer-Schliffkolben, 300 ml; Analysenwaage; Membranfilternutsche, 400 ml; Cellulose-Nitrat-Filter, 0,15 µm (Fa. Sartorius); Trockenschrank; Rückflusskühler; Heizplatte; Destillationseinheit, VAPODEST-5 (Fa. Gerhardt, No. 6550); Messkolben, 250 ml; Flammen-AAS (FAAS)

Chemikalien: 2N NH_4Cl -Lösung Neßlers-Reagenz (Fa. Merck, Art.Nr. 9028); Borsäure-Lösung, 2%-ig; Natronlauge, 32%-ig; 0,1 N Salzsäure; NaCl -Lösung, 0, %-ig; KCl -Lösung, 0,1%-ig

Durchführung: 5 g Ton werden durch ein 63 μm -Sieb gesiebt und bei 110 °C getrocknet. Danach werden genau 2 g auf der Analysenwaage in Differenzwägung in den Erlenmeyer-Schliffkolben eingewogen und mit 100 ml 2N NH_4Cl -Lösung versetzt. Die Suspension wird unter Rückfluss eine Stunde lang gekocht. Bei stark CaCO_3 -haltigen Tonen kann es zu einer Ammoniak-Entwicklung kommen. In diesem Fall muss solange NH_4Cl -Lösung zugegeben werden, bis kein Ammoniak-Geruch mehr wahrzunehmen ist. Eine zusätzliche Kontrolle kann mit einem feuchten Indikator-Papier durchgeführt werden. Nach einer Standzeit von ca. 16 h wird der NH_4^+ -Ton über eine Membranfilternutsche abfiltriert und bis zur weitgehenden Ionenfreiheit mit entionisiertem Wasser (ca. 800 ml) gewaschen. Der Nachweis der Ionenfreiheit des Waschwassers wird auf NH_4^+ -Ionen mit dem dafür empfindlichen Neßlers-Reagenz durchgeführt. Die Waschzahl kann je nach Tonsorte zwischen 30 Minuten und 3 Tagen variieren. Der ausgewaschene NH_4^+ -Ton wird vom Filter abgenommen, bei 110°C 2h lang getrocknet, gemahlen, gesiebt (63 μm -Sieb) und nochmals bei 110°C 2h lang getrocknet. Danach wird der NH_4^+ -Gehalt des Tons nach Kjeldahl bestimmt.

Berechnung der CEC: Die CEC des Tons ist der mittels Kjeldahl ermittelte NH_4^+ -Gehalt des NH_4^+ -Tons (CEC einiger Tonminerale s. Anlage). Die Angaben erfolgen in meq/100 g Ton .

Beispiel: Stickstoff-Gehalt = 0,93%;

Molekulargewicht: N = 14,0067 g/mol

$$\text{CEC} = \frac{0,93 \times 1000}{14,0067} = 66,4 \text{ meq/100g}$$

CEC = 66,4 meq/100 g NH₄⁺-Ton

Ausgetauschte Kationen und deren Anteile:

Die durch den Umtausch freigesetzten Kationen befinden sich im Waschwasser (Filtrat). Der Anteil und die Art der einwertigen Kationen ("austauschbare Kationen") wurde im Filtrat gemäß DIN 38406, Teil 22, spektroskopisch bestimmt. Beispielsweise wird zur AAS-Bestimmung das Waschwasser (Filtrat) eingeeengt, in einen 250 ml Messkolben überführt und mit entionisiertem Wasser bis zur Messmarke aufgefüllt. Geeignete Messbedingungen für FAAS sind aus den nachfolgenden Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 2: Parameter zur FAAS Bestimmung Teil 1

Element	Calcium	Kalium	Lithium	Magnesium	Natrium
Wellenlänge (nm)	422,7	766,5	670,8	285,2 (202,6)	589,0
Spaltbreite (nm):	0,2	0,5	0,5	0,5	0,2
Integr. Zeit (sek):	3	3	3	3	3
Flammengase:	N ₂ O/C ₂ H ₂	Luft/C ₂ H ₂	Luft/C ₂ H ₂	N ₂ O/C ₂ H ₂	Luft/C ₂ H ₂
Untergrund- komp.:	nein	nein	nein	ja	nein
Messart:	conc.	conc.	conc.	conc.	conc.
Ionisations- puffer:	0,1 % KCl	0,1% NaCl	0,1% NaCl	0,1% KCl	0,1% KCl
Brenner- position	15-20°	-	-	-	-
Eichstand (mg/l):	1-5 mg/l	1-5 mg/l	2-10 mg/l	0,5-3 mg/l (5-40 mg/l)	1-5 mg/l

Tabelle 3: Parameter zur FAAS Bestimmung Teil 2

Element	Aluminium	Eisen
Wellenlänge (nm):	309,3	248,3
Spaltbreite (nm):	0,5	0,2
Integr. Zeit (sek):	3	3
Flammengase:	N ₂ O/C ₂ H ₂	Luft/C ₂ H ₂
Untergrundkomp.:	ja	nein
Messart:	conc.	conc.
Ionisationspuffer:	0,1 % KCl	-
Brenner- position	-	-
Eichstand. (mg/l):	10-50 mg/l	1-5 mg/l

Berechnung der Kationen:

$$\text{Me} = \frac{\text{Me-Wert (mg/l)} \times 100 \times \text{Verdünnung}}{4 \times \text{Einwaage (in g)} \times \text{Molmasse (g/mol)}} = \text{meq/100g}$$

Molmassen (g/mol): Ca=20,040; K=39,096; Li=6,94; Mg=12,156;
Na=22,990; Al=8,994; Fe=18,616

Bei so genannten überaktivierten Tonen, d.h. solchen, die mit einer größeren als der stöchiometrischen Menge an z.B. Soda aktiviert wurden, kann die Summe der ermittelten Mengen an einwertigen Kationen die wie vorstehend angegeben bestimmte CEC übertreffen. In solchen Fällen wird der Gesamtgehalt an einwertigen Kationen (Li, K, Na) als 100% der CEC angesehen.

Bestimmung des Montmorillonitgehalts über die Methylenblauadsorption

Der Methylenblauwert ist ein Maß für die innere Oberfläche der Tonmaterialien.

a) Herstellung einer Tetranatriumdiphosphat-Lösung

5,41 g Tetranatriumdiphosphat werden auf 0,001 g genau in einen 1000 ml Messkolben eingewogen und unter Schütteln bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt.

b) Herstellung einer 0,5 %-igen Methylenblaulösung

In einem 2000 ml Becherglas werden 125 g Methylenblau in ca. 1500 ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird abdekantiert und auf 25 l mit dest. Wasser aufgefüllt.

0,5 g feuchter Testbentonit mit bekannter innerer Oberfläche werden in einem Erlenmeyerkolben auf 0,001 g genau eingewogen. Es werden 50 ml Tetranatriumdiphosphatlösung zugegeben und die Mischung 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 10 ml 0,5 molare H_2SO_4 zugegeben und 80 bis 95 % des zu erwartenden Endverbrauchs an Methylenblaulösung zugegeben. Mit dem Glasstab wird ein Tropfen der Suspension aufgenommen und auf ein Filterpapier gegeben. Es bildet sich ein blau-schwarzer Fleck mit einem farblosen Hof. Es wird nun in Portionen von 1 ml weitere Methylenblaulösung zugegeben und die Tüpfelprobe wiederholt. Die Zugabe erfolgt solange, bis sich der Hof leicht hellblau färbt, also die zugegebene Methylenblaumenge nicht mehr vom Testbentonit absorbiert wird.

c) Prüfung von Tonmaterialien

Die Prüfung des Tonmaterials wird in der gleichen Weise durchgeführt wie für den Testbentonit. Aus der verbrauchten Menge an Methylenblaulösung lässt sich die innere Oberfläche des Tonmaterials berechnen.

381 mg Methylenblau/g Ton entsprechen nach diesem Verfahren einem Gehalt von 100 % Montmorillonit.

2. Beispiele

Herstellung eines Granulats des Waschmitteladditivs

Das bereitgestellte Tonmineral (die verwendeten Tonminerale sind in Tabelle 4 beschrieben) wird mit einer wässrigen Lösung des Tensids und des PVP/VA Copolymers vermischt. Zuerst wurden dazu folgende Lösungen 1 und 2 vorbereitet:

Lösung 1: In 250 ml einer Mischung aus Wasserglas (Silicate de Soude 38/40, Type 16 N 34, Fa. Brenntag S.A., Chassieu, FR) und Wasser im Verhältnis 2:1 wurde 0,1 g Carrageenan gelöst (Satiagel™ ME4, Molekulargewicht 100000 - 800000, Degussa Testurant Systems GmbH & Co. KG, Hamburg, DE). Zu dieser Lösung wurden 1,5 ml einer 5%-igen C₁₂-C₁₄-alkohol Polyethylenglycolether (EO)₇ (Marlipal 24/70, Sasol & Surfactants, Marl, DE) - Lösung zugegeben.

Lösung 2: In 1 L destilliertem Wasser wurde 2,5 g PVP/VA Copolymer (PVP/VA S-630, ISP Global Technologies, Texas City, US) aufgelöst.

In einem Mischer (DiTO-SAMA, F 23200 AUBUSSON, Made in France) wurden anschließend 500 g Ton 1 (Tabelle 4) vorgelegt und mit 72 g Lösung 1 und 36 g Lösung 2 granuliert. Das Granulat wurde dann

auf einen Restwassergehalt von 10-15 % getrocknet, durch ein Sieb von 0,4-1,4 mm gesiebt und so in den Waschversuchen eingesetzt.

Tabelle 4: Übersicht der verwendeten Tone (Bentonite)

	Ton 1	Ton 2	Ton 3	Ton 4
Hauptzwischenstschichtkation	Na ⁺	Ca ²⁺ /Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
Anteil Ca ²⁺ an der CEC	0 %	80 %	0 %	78 %
Anteil Na ⁺ an der CEC	100 %	20 %	100 %	22 %
CEC [meq/100g]*	72	76	90	95
Montmorillonitgehalt [%]**	75	80	90	94

*Gesamtkationenaustauschkapazität der Probe

**Bestimmung mit Methylenblau-Methode

Ergebnisse aus dem Weichgrifftest, Vergleich des Testwaschmittels ohne und mit Zusatz des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs

Figur 1 zeigt die Ergebnisse aus den Versuchen zum Weichgriffindex. Die Zusammensetzung der Proben W3 und W10 entspricht dabei der vorstehend angegebenen Zusammensetzung und unterscheidet sich nur in Art des verwendeten Tonminerals sowie des Tensids. Die in den Proben W3 und W10 verwendeten Tonminerale und Tenside sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Variable Zusammensetzung der Proben W0, W3 und W10

Probe	Ton	Tensid
W3	Ton 1	C ₁₀ EO ₄
W10	Ton 3	C ₁₂₋₁₄ EO ₇
W0*	-	-

*Testwaschmittel

Im Vergleich zur Probe W0 mit dem reinen Testwaschmittel wird der Weichgriff sowohl mit der Probe W3 als auch mit der Probe W10 um den Faktor 2-3 erhöht. Beide Proben enthalten ein aktiviertes Tonmineral. Eine Verbesserung des Weichgriffs lässt sich jedoch auch mit einem nicht aktivierten Tonmineral erzielen. Der Weichgriff kann dabei im Vergleich zum Testwaschmittel um etwa 50% gesteigert werden (nicht dargestellt).

Einfluss der einzelnen Additive auf den Weichgriff der untersuchten Proben

Figur 2 zeigt den Einfluss der einzelnen erfindungsgemäßen Additive auf den Weichgriff. Die Zusammensetzung der Proben ist dabei in Tabelle 6 gezeigt. Die Einwagen entsprechen bis auf die jeweils weggelassenen Komponenten denen in Beispiel 1. Wie in Figur 2 zu sehen ist, erzielt man den besten Weichgriff bei der Verwendung aller erfindungsgemäßen Additive in Probe B17. Es zeigte sich, dass sich die beste Steigerung des Weichgriffs aus der Kombination der einzelnen Komponenten ergibt. Im Vergleich hierzu wurde in den Proben entsprechend nichtionisches Tensid (C₁₂-C₁₄-Alkohol-polyethylenglycolether (7 EO) C₁₂₋₁₄EO₇) (B18) und Carrageenan (B19) weggelassen. Der Weichgriffindex verringert sich dabei im Vergleich zur Probe B17, die alle erfindungsgemäßen Komponenten enthält. Figur 2 zeigt dabei auch, dass sich

sowohl durch das Hinzufügen von Tensid in Probe B19, als auch durch die weitere Zugabe von Carrageenan in Probe B17 der Weichgriff überraschenderweise weiter verbessern lässt.

Zusätzlich wurde in dieser Untersuchungsreihe festgestellt, dass überraschenderweise die Probe B17 (mit allen erfindungsgemäßen Komponenten) in etwa den gleichen Veraschungsrückstand aufweist (nicht dargestellt), wie ein Waschmitteladditiv, das nur das Tonmineral enthält. Jedoch ist der Weichgriffindex der erfindungsgemäßen Probe B17 im Vergleich zum Waschmitteladditiv aus reinem Tonmineral wesentlich verbessert.

Dieser Effekt lässt sich auch anhand von lichtmikroskopischen Aufnahmen bestätigen (nicht dargestellt), wobei Testgewebe, die einerseits mit einem Waschmitteladditiv, nur enthaltend Bentonit, und andererseits mit einem erfindungsgemäßen Waschmitteladditiv gemäß Probe B17 behandelt wurden, zunächst mit Methyleneblau eingefärbt wurden. Dadurch lassen sich bei Betrachtung unter dem Lichtmikroskop (100x Vergr.) die eingefärbten Bentonitpartikel auf den Testgeweben sichtbar machen. Es zeigt sich, dass die Menge der auf den Testgeweben befindlichen Tonpartikel bei einem Vergleich der mit den Proben B17 bzw. dem reinen Tonmineral behandelten Testgeweben in etwa gleich ist. Insoweit ist der gemäß Figur 2 nachgewiesene erheblich verbesserte Weichgriff der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sehr überraschend und nicht auf eine unterschiedliche Menge an auf die Fasern aufgezo- genen Tonpartikeln zurückzuführen.

Tabelle 6: Zusammensetzung der Proben B17-B19

Additive	B17	B18	B19
Ton 1	X	X	X
C ₁₂ -C ₁₄ -Alkohol-polyethylenglycolether (7 EO)	X		X
K-Carrageenan	X	X	
PVP-VA Copolymer	X	X	X
Wasserglas-Lösung (2:1)	X	X	X

In einem weiteren Versuch wurde die Wirkung bei erfindungsgemäßer Verwendung des PVP/VA Copolymers (Zusammensetzung entsprechend Probe B17, siehe oben) mit der Wirkung bei Verwendung eines PVP/VI (Vinylimidazol) Copolymers (Zusammensetzung entsprechend Probe B17, nur PVP/VA Copolymer durch PVP/VI Copolymer ersetzt) verglichen. Die Ergebnisse der Weichgriff-Tests (wie vorstehend beschrieben durchgeführt) sind in Fig. 3 dargestellt. Es zeigt sich deutlich die überraschend bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Probe mit PVP/VA Copolymer gegenüber der Vergleichsprobe mit PVP/VI Copolymer.

In einem weiteren Versuch wurde die Wirkung bei erfindungsgemäßer Verwendung unterschiedlicher PVP/VA Copolymere mit verschiedenem Anteil an VA-Monomereinheiten bzw. Verhältnis VP-Monomereinheiten zu VA-Monomereinheiten (Zusammensetzung ansonsten entsprechend Probe B17, siehe oben) verglichen. Dabei wurden folgende PVP/VA Copolymere eingesetzt:

Produkt	Verhältnis VP-Monomer-einheiten zu VA-Monomer-einheiten (VP :VA)	Bezugsquelle
MIHAPOL® PNW64 / S-630	70:30	Miwon Commercial Co. Ltd., KR
Luvitec® VA 64 / Luviskol® VA 64	60 :40	BTC Speciality Chemical Distribution GmbH, DE
Luviskol® VA 55 I	50:50	BASF AG, DE

Die Ergebnisse der Weichgriff-Tests (wie vorstehend beschrieben durchgeführt) sind in Fig. 4 dargestellt. Es zeigt sich deutlich die überraschend bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Probe mit dem PVP/VA Copolymer, das den höchsten Anteil an VA-Monomereinheiten (50%) aufweist.

Einfluss der erfindungsgemäßen Additive auf die Farbtonerhaltung der untersuchten Proben

Es wurden 14 farbige Prüftextilien (Standard-Baumwollgewebe) mit a) der Testwaschmittelzusammensetzung gemäß Tabelle 1 und b) mit der Testwaschmittelzusammensetzung gemäß Tabelle 1 unter Zusatz von 3 % des wie vorstehend vor Tabelle 4 mit Ton 1 hergestellten erfindungsgemäßen Additivs, jedoch mit 3-fachem Gehalt an PVP/VA Copolymer bei 60°C 5 Mal gewaschen. Die farbigen Prüftextilien würden dann nach der 5. Wäsche nach ISO 105-A05 auf die Farbtonerhaltung überprüft.

Dabei zeigte sich, dass bei Verwendung des erfindungsgemäßen Waschmitteladditivs eine signifikant bessere Farbtonerhaltung bereitgestellt wird. So lag die Farbtonänderung auf einer Skala von 1 (sehr starke Farbtonänderung) bis 5 (keine nennenswerte

Farbtonänderung bei Versuch a), d.h. ohne das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv bei 4,3, während mit dem erfindungsgemäßen Waschmitteladditiv ein Wert von 4,4 erreicht werden konnte. Die angegebenen Werte betreffen Mittelwerte aus 14 Abschnitten der Prüftextilien und sind statistisch signifikant.

PATENTANSPRÜCHE

1. Waschmitteladditiv zur Verbesserung des Weichgriffs von textilen Erzeugnissen, enthaltend mindestens die folgenden Komponenten:
 - a) ein Tonmineral;
 - b) ein PVP/VA Copolymer.
2. Waschmitteladditiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv ein Tensid enthält.
3. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein smek-tisches Tonmineral ist.
4. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid ein nichtio-nisches Tensid ist.
5. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PVP/VA Copolymer ei-nen Gehalt an Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten von etwa 1 bis 99 % aufweist.
6. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PVP/VA Copolymer ei-nen Anteil an Vinylacetat-Monomereinheiten von mindestens etwa 20 %, vorzugsweise mindestens 30 % aufweist.
7. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PVP/VA Copolymer ei-nen Anteil an Vinylacetat-Monomereinheiten von nicht mehr

als etwa 90 %, vorzugsweise nicht mehr als 80 %, weiter bevorzugt nicht mehr als 75 %, aufweist.

8. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PVP/VA Copolymer ein Verhältnis von Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten zu Vinylacetat-Monomereinheiten zwischen etwa 80:20 und 20:80, insbesondere zwischen etwa 70:30 und 30:70 aufweist, bezogen auf die Gesamtmenge an Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und Vinylacetat-Monomereinheiten.
9. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das PVP/VA Copolymer neben den Vinylpyrrolidon-Monomereinheiten und den Vinylacetat-Monomereinheiten noch ein oder mehrere andere Monomereinheiten enthält.
10. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv mindestens ein Carrageenan enthält.
11. Waschmitteladditiv nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Carrageenan ein Molekulargewicht von 50.000 g/mol bis 1.000.000 g/mol, bevorzugt 100.000 g/mol bis 800.000 g/mol, aufweist.
12. Waschmitteladditiv nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv, bezogen auf die Masse Tonmineral, mehr als 0,0001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,001-Gew. %, Carrageenan enthält.
13. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das smektische Tonmineral ein Bentonit ist.

14. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral in Teilchenform vorliegt, wobei mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 14 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 50 Gew.-% der Teilchen, weiter bevorzugt zwischen etwa 10 und 30 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als etwa 600 nm aufweisen.
15. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral, insbesondere Bentonit, aktiviert, insbesondere bevorzugt mit Soda, aktiviert ist.
16. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 50% der Kationenaustauschkapazität (CEC), bevorzugt mindestens 60% und besonders bevorzugt mindestens 80% des Tonminerals, insbesondere Bentonit, von einwertigen Kationen gebildet wird.
17. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 85 Gew.-% Tonmineral, insbesondere Bentonit, enthält.
18. Waschmitteladditiv nach einem der Ansprüche 4 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholethoxylaten und Polyethylenglycolether.
19. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv, bezogen auf die Masse Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-%, Fettalkoholethoxylat und/oder Polyethylenglycolether enthält.

20. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv, bezogen auf die Masse Tonmineral, mehr als 0,001 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,01 Gew.-%, PVP/VA Copolymer enthält.
21. Waschmitteladditiv nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Waschmitteladditiv, bezogen auf die Masse Tonmineral, mehr als 0,05 Gew.-%, bevorzugt mehr als 0,5 Gew.-% Wasserglas enthält.
22. Verfahren zur Herstellung des Waschmitteladditivs, mindestens umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Bereitstellen mindestens eines Tonminerals, insbesondere eines smektischen Tonminerals;
 - b) Bereitstellen mindestens eines PVP/VA Copolymers;
 - c) Mischen des mindestens einen PVP/VA Copolymers und des mindestens einen Tonminerals.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass vor, gleichzeitig mit oder nach Schritt c) mindestens ein Tensid, insbesondere ein nichtionisches Tensid, beigegeben wird.
24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid und/oder PVP/VA Copolymer in Form wässriger Lösung bereitgestellt wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst PVP/VA Copolymer und Tensid vermischt werden und dann auf das Tonmineral aufgebracht werden.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus PVP/VA Copolymer, Tensid und Tonmineral getrocknet und gegebenenfalls zu Granulat, Presslingen oder Tabletten geformt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass Carrageenan zugesetzt wird.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass Wasserglas zugesetzt wird.
29. Verwendung des Waschmitteladditivs nach einem der Ansprüche 1 bis 21 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 22 bis 28 als Komponente einer Wasch-, Reinigungs-, und/oder Pflegeformulierung.
30. Verwendung gemäß Anspruch 29 zur Verbesserung des Weichgriffs.
31. Verwendung gemäß Anspruch 29 oder 30 zur Verbesserung des Weichgriffs und/oder der Farbtonerhaltung von Stoffen und/oder -Textilien, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Baumwolle, Seide, Schafswolle, Polyester, Polyamid, Elastan, Nylon, Viskose, besonders bevorzugt von baumwollhaltigen Stoffen.

1/4

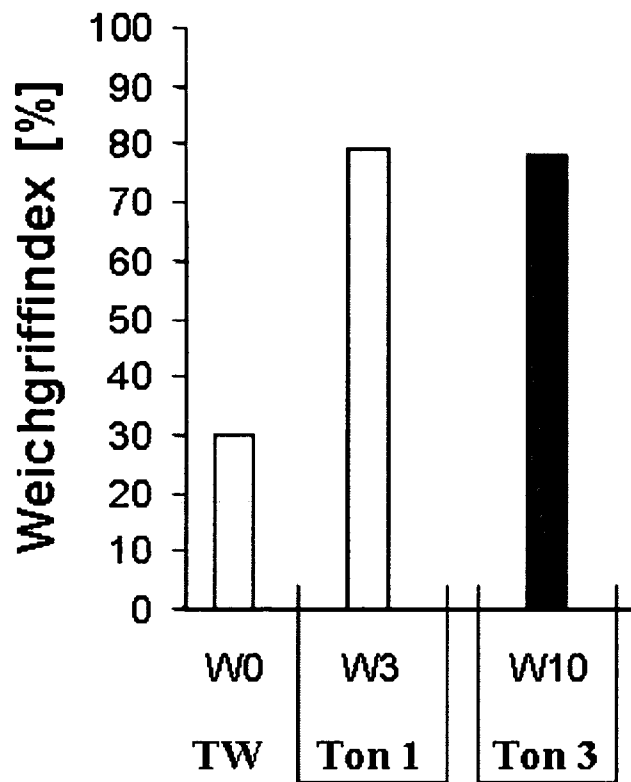


Fig. 1

2/4

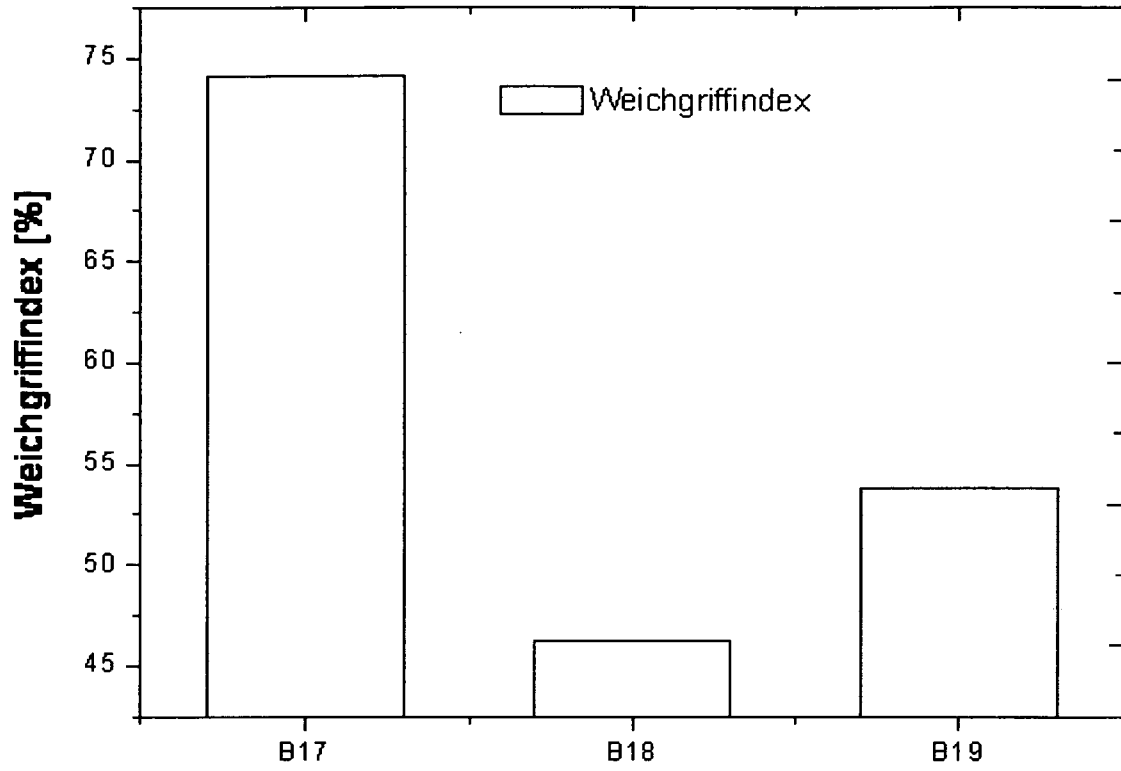


Fig. 2

3/4

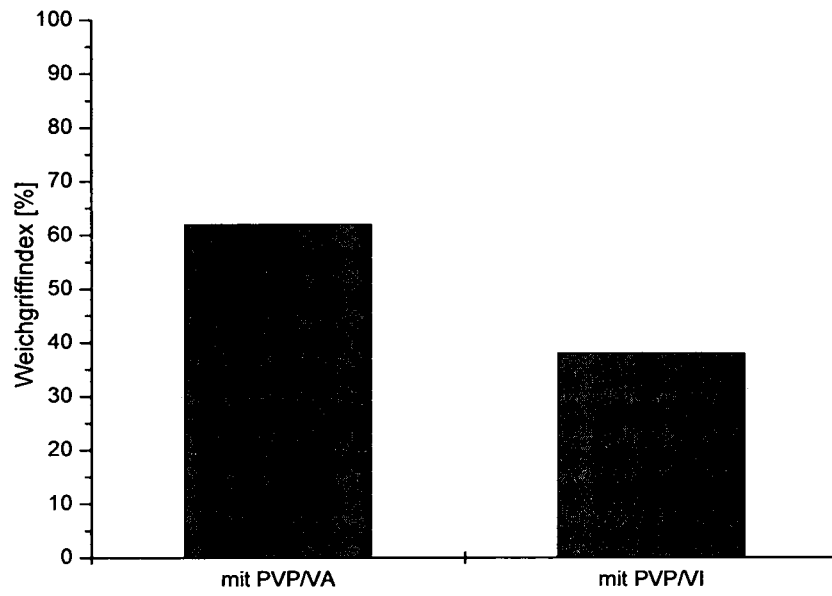


Fig. 3

4/4

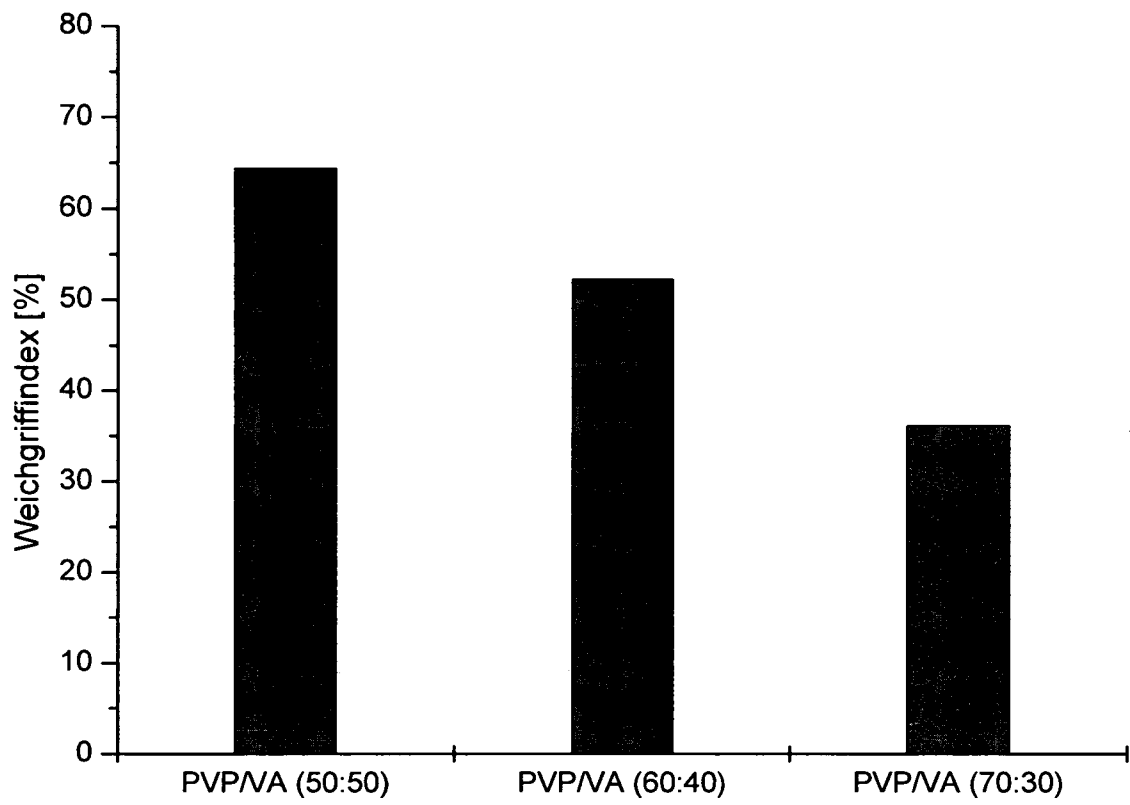


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/007494

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 613 943 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]; DALLI WERKE WAESCHE UND KOEPER [DE]) 7 September 1994 (1994-09-07) cited in the application the whole document -----	1-31
A	DE 34 37 721 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 17 April 1986 (1986-04-17) cited in the application the whole document -----	1-31
A	EP 0 313 146 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 26 April 1989 (1989-04-26) cited in the application page 2, line 16 - line 25; claims -----	1-31
A	DE 39 43 019 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4 July 1991 (1991-07-04) claims; examples -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/007494

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0653480	A1	17-05-1995	AT 188989 T 15-02-2000
			AU 7974394 A 29-05-1995
			DE 69327654 D1 24-02-2000
			DE 69327654 T2 31-08-2000
			DK 653480 T3 17-04-2000
			ES 2141138 T3 16-03-2000
			GR 3033126 T3 31-08-2000
			PT 653480 T 31-07-2000
			WO 9513348 A1 18-05-1995
			EP 0719856
			DE 69431561 D1 21-11-2002
			DE 69431561 T2 07-08-2003
			ES 2185645 T3 01-05-2003
EP 1188817	A2	20-03-2002	DE 10044472 A1 21-03-2002
			US 2002155981 A1 24-10-2002
EP 0613943	A1	07-09-1994	AT 140954 T 15-08-1996
			DE 4306665 A1 08-09-1994
			DK 613943 T3 25-11-1996
			ES 2091643 T3 01-11-1996
			US 5480578 A 02-01-1996
DE 3437721	A1	17-04-1986	DK 469085 A 16-04-1986
			EP 0181508 A2 21-05-1986
			FI 853974 A 16-04-1986
			JP 61097399 A 15-05-1986
			NO 854076 A 16-04-1986
			ZA 8507900 A 25-06-1986
EP 0313146	A2	26-04-1989	DE 3881329 D1 01-07-1993
			DE 3881329 T2 16-12-1993
			DK 581988 A 20-04-1989
			GR 3007979 T3 31-08-1993
			IE 61345 B1 02-11-1994
			IN 174322 A1 05-11-1994
			JP 1221495 A 04-09-1989
			JP 2620338 B2 11-06-1997
			MX 169939 B 02-08-1993
DE 3943019	A1	04-07-1991	WO 9109927 A1 11-07-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/007494

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/12 C11D3/22 C11D3/37

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.
A	EP 0 653 480 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 17. Mai 1995 (1995-05-17) Seite 2, Zeile 30 - Zeile 35; Beispiele -----	1-31
A	EP 0 719 856 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 3. Juli 1996 (1996-07-03) Seite 2, Zeile 10 - Zeile 35; Ansprüche; Beispiele -----	1-4, 9-11,13, 14
A	EP 1 188 817 A2 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 20. März 2002 (2002-03-20) Absätze [0016], [0019], [000.], [050.], [0051]; Ansprüche 1-6; Beispiele 2,4,10-12; Tabelle 1 -----	1-4,9, 13,14, 16-21,23
-/--		

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Januar 2008	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/01/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, Albert

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 613 943 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]; DALLI WERKE WAESCHE UND KOEPER [DE]) 7. September 1994 (1994-09-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-31
A	DE 34 37 721 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 17. April 1986 (1986-04-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-31
A	EP 0 313 146 A2 (PROCTER & GAMBLE [US]) 26. April 1989 (1989-04-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 16 - Zeile 25; Ansprüche -----	1-31
A	DE 39 43 019 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 4. Juli 1991 (1991-07-04) Ansprüche; Beispiele -----	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/007494

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0653480	A1	17-05-1995	AT 188989 T 15-02-2000
			AU 7974394 A 29-05-1995
			DE 69327654 D1 24-02-2000
			DE 69327654 T2 31-08-2000
			DK 653480 T3 17-04-2000
			ES 2141138 T3 16-03-2000
			GR 3033126 T3 31-08-2000
			PT 653480 T 31-07-2000
			WO 9513348 A1 18-05-1995
			EP 0719856
			DE 69431561 D1 21-11-2002
			DE 69431561 T2 07-08-2003
			ES 2185645 T3 01-05-2003
EP 1188817	A2	20-03-2002	DE 10044472 A1 21-03-2002
			US 2002155981 A1 24-10-2002
EP 0613943	A1	07-09-1994	AT 140954 T 15-08-1996
			DE 4306665 A1 08-09-1994
			DK 613943 T3 25-11-1996
			ES 2091643 T3 01-11-1996
			US 5480578 A 02-01-1996
DE 3437721	A1	17-04-1986	DK 469085 A 16-04-1986
			EP 0181508 A2 21-05-1986
			FI 853974 A 16-04-1986
			JP 61097399 A 15-05-1986
			NO 854076 A 16-04-1986
			ZA 8507900 A 25-06-1986
EP 0313146	A2	26-04-1989	DE 3881329 D1 01-07-1993
			DE 3881329 T2 16-12-1993
			DK 581988 A 20-04-1989
			GR 3007979 T3 31-08-1993
			IE 61345 B1 02-11-1994
			IN 174322 A1 05-11-1994
			JP 1221495 A 04-09-1989
			JP 2620338 B2 11-06-1997
			MX 169939 B 02-08-1993
			DE 3943019