

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 167 499 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2002 Patentblatt 2002/01

(51) Int Cl.7: **C11D 1/72**, C11D 1/722,
C11D 1/825, C11D 1/83,
C11D 1/835, C11D 1/94

(21) Anmeldenummer: **01114927.5**

(22) Anmeldetag: **20.06.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **29.06.2000 DE 10031620**

(71) Anmelder: **Cognis Deutschland GmbH
40589 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:
• **Weuthen, Manfred, Dr.
40764 Langenfeld (DE)**
• **Elsner, Michael
42967 Solingen (DE)**
• **Kischkel, Ditmar
40789 Monheim (DE)**

(54) **Flüssigwaschmittel enthaltend Hydroxymischether**

(57) Vorgeschlagen werden flüssige Waschmittel,
die sich durch einen wirksamen Gehalt an nichtioni-
schen Tensiden vom Typ der Hydroxymischether aus-

zeichnen, sowie die Verwendung von Hydroxymische-
therm als nichtionische Tenside zur Herstellung vom
Flüssigwaschmitteln.

EP 1 167 499 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Flüssigwaschmittel und betrifft Zubereitungen mit ausgewählten nichtionischen Tensiden sowie die Verwendung der Niotenside zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln.

Stand der Technik

[0002] Flüssigwaschmittel haben in den letzten Jahren einen festen Marktanteil im Bereich der Detergentien erworben, da sie sich durch eine besonders einfache Dosierung auszeichnen und vor allem im Bereich der Niedrigtemperaturwäsche für nur leicht verschmutzte Wäsche gegenüber festen Waschmitteln Vorteile aufweisen. Aufgrund der ihres inversen Löslichkeitsverhaltens, also der mit abnehmender Temperatur ansteigenden Löslichkeit, eignen sich nichtionische Tenside, wie z.B. ethoxylierte Fettalkohole in besondere Weise zur Herstellung flüssiger Waschmittel. Von Nachteil ist jedoch, dass diese Stoffe ein nicht völlig zufriedenstellendes Löslichkeitsverhalten zeigen und zur Ausbildung unerwünschter Gelphasen tendieren; auch das Netzvermögen ist nicht ausreichend. Man versucht diesen Nachteil auszugleichen, indem man die nichtionischen Tenside mit anionischen oberflächenaktiven Verbindungen kombiniert, was aber dazu führt, dass das Waschvermögen gerade im Bereich der Kalt- oder Niedrigtemperaturwäsche - wo die Aniontenside ihre Schwäche haben - in vielen Fällen nicht mehr ausreichend ist.

[0003] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit primär darin bestanden, neue Flüssigwaschmittel auf Basis nichtionischer Tenside zur Verfügung zu stellen, die sich durch ein optimiertes Auflösevermögen und verbesserte Netzeigenschaften auszeichnen. Daneben bestand der Wunsch, Zubereitungen zu entwickeln, die auch in Abwesenheit von kationischen Tensiden den behandelten Textilien einen angenehmen Weichgriff verleihen und in Kombination mit Polymeren die Inhibierung der Farbübertragung bei der Buntwäsche verbessern.

Beschreibung der Erfindung

[0004] Gegenstände der Erfindung sind Flüssigwaschmittel enthaltend Hydroxymischether sowie die Verwendung der Hydroxymischether als nichtionische Tenside zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln.

[0005] Überraschenderweise wurde gefunden, dass Hydroxymischether den Flüssigwaschmitteln die gewünschten Eigenschaften verleihen: das Auflösevermögen ist gegenüber anderen nichtionischen Tensiden stark verbessert, insbesondere kommt es nicht mehr zur Ausbildung von Gelphasen, statt dessen wird ein gutes Netzvermögen beobachtet, welches zwar nicht das Niveau anionischer Tenside erreicht, jedoch deutlich höher liegt, als man dies von nichtionischen Tensiden gewohnt ist.

Hydroxymischether

[0006] Hydroxymischether (HME) stellen bekannte nichtionische Tenside mit unsymmetrischer Etherstruktur und Polyalkylenglycolanteilen dar, welche man beispielsweise erhält, indem man Olefinepoxide mit Fettalkoholpolyglycolthern einer Ringöffnungsreaktion unterwirft. Entsprechende Produkte und deren Einsatz im Bereich der Reinigung harter Oberflächen ist beispielsweise Gegenstand der europäischen Patentschrift **EP 0693049 B1** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 94/22800** (Olin) sowie der dort genannten Schriften. Typischerweise folgende Hydroxymischether der allgemeinen Formel (I),



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff oder Methyl, R^4 für einen linearen oder verzweigten, Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 mindestens 6 und vorzugsweise 12 bis 18 beträgt. Wie aus der Formel hervorgeht, können die HME Ringöffnungsprodukte sowohl von innenständigen Olefinen (R^2 ungleich Wasserstoff) oder endständigen Olefinen (R^2 gleich Wasserstoff) sein, wobei letztere im Hinblick auf die leichtere Herstellung und die vorteilhafteren anwendungstechnischen Eigenschaften bevorzugt sind.

[0007] Gleichfalls kann der polare Teil des Moleküls eine Polyethylen- oder eine Polypropylenkette sein; ebenfalls

geeignet sind gemischte Ketten von PE- und PP-Einheiten, sei es in statistischer oder Blockverteilung. Typische Beispiele sind Ringöffnungsprodukte von 1,2-Hexenepoxid, 2,3-Hexenepoxid, 1,2-Octenepoxid, 2,3-Octenepoxid, 3,4-Octenepoxid, 1,2-Decenepoxid, 2,3-Decenepoxid, 3,4-Decenepoxid, 4,5-Decenepoxid, 1,2-Dodecenepoxid, 2,3-Dodecenepoxid, 3,4-Dodecenepoxid, 4,5-Dodecenepoxid, 5,6-Dodecenepoxid, 1,2-Tetradecenepoxid, 2,3-Tetradecenepoxid, 3,4-Tetradecenepoxid, 4,5-Tetradecenepoxid, 5,6-Tetradecenepoxid, 6,7-Tetradecenepoxid, 1,2-Hexadecenepoxid, 2,3-Hexadecenepoxid, 3,4-Hexadecenepoxid, 4,5-Hexadecenepoxid, 5,6-Hexadecenepoxid, 6,7-Hexadecenepoxid, 7,8-Hexadecenepoxid, 1,2-Octadecenepoxid, 2,3-Octadecenepoxid, 3,4-Octadecenepoxid, 4,5-Octadecenepoxid, 5,6-Octadecenepoxid, 6,7-Octadecenepoxid, 7,8-Octadecenepoxid und 8,9-Octadecenepoxid sowie deren Gemische mit Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 und insbesondere 5 bis 15 Mol Ethylenoxid und/oder 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 und insbesondere 3 bis 5 Mol Propylenoxid an gesättigte und/oder ungesättigte primäre Alkohole mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Die Hydroxymischether können 1 bis 60, vorzugsweise 5 bis 35 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel ausmachen.

Co-Tenside

[0008] Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel können des weiteren anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere bzw. zwitterionische Co-Tenside enthalten, wobei deren Anteil 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 35 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% der betragen kann.

Anionische Tenside

[0009] Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfosäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylamino-säuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoetherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate, Seifen, Alkansulfonate, Paraffinsulfonate, Methylestersulfonate sowie deren Gemische eingesetzt. Bevorzugte Alkylbenzolsulfonate folgen der Formel (II),



in der R^5 für einen verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Insbesondere von diesen geeignet sind Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate, Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische in Form der Natriumsalze.

[0010] Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer und/oder sekundärer Alkohole zu verstehen, die vorzugsweise der Formel (III) folgen,



in der R^6 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelenschen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und

insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von C_{16/18}-Talg-Fettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze. Im Falle von verzweigten primären Alkoholen handelt es sich um Oxoalkohole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an alpha-ständige Olefine nach dem Shop-Verfahren zugänglich sind. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Dobanol® oder Neodol® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Dobanol 91®, 23®, 25®, 45®. Eine weitere Möglichkeit sind Oxoalkohole, wie sie nach dem klassischen Oxoprozeß der Enichema bzw. der Condea durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Olefine erhalten werden. Bei diesen Alkoholmischungen handelt es sich um eine Mischung aus stark verzweigten Alkoholen. Solche Alkoholmischungen sind im Handel unter dem Handelsnamen Lial® erhältlich. Geeignete Alkoholmischungen sind Lial 91®, 111®, 123®, 125®, 145®.

[0011] Unter Seifen sind weiterhin Fettsäuresalze der Formel (IV) zu verstehen,



in der R⁷CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 und vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und wiederum X für Alkali- und/oder Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium steht. Typische Beispiele sind die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Ammonium- und Triethanolammoniumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Kokos- oder Palmkernfettsäure in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze eingesetzt, welche zudem auch noch entschäume Eigenschaften besitzen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn der Gehalt an anionischen Tensiden 20 und insbesondere 10 Gew.-% des gesamten Tensidgehaltes nicht übersteigt.

Nichtionische Tenside

[0012] Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglucoside eingesetzt, mit denen ein Weichgriff der behandelten Textilien erhalten wird, wie man ihn sonst nur vom Einsatz kationischer Avivagemittel kennt. Die bevorzugten Fettalkoholpolyglycolether folgen der Formel (V),



in der R⁸ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R⁹ für Wasserstoff oder Methyl und n₁ für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinyllalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen. Besonders bevorzugt sind Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 Mol Ethylenoxid an technische Kokosfettalkohole.

[0013] Als alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester kommen Tenside der Formel (VI) in Betracht,



in der R¹⁰CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹¹ für Wasserstoff oder Methyl, R¹² für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und n₂ für Zahlen von 1 bis 20 steht. Typische Beispiele sind die formalen Einschubprodukte von durchschnittlich 1

bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid in die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und tert.-Butylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Üblicherweise erfolgt die Herstellung der Produkte durch Insertion der Alkylenoxide in die Carbonylesterbindung in Gegenwart spezieller Katalysatoren, wie z.B. calcinierter Hydrotalcit. Besonders bevorzugt sind Umsetzungsprodukte von durchschnittlich 5 bis 10 Mol Ethylenoxid in die Esterbindung von technischen Kokos-

fettsäuremethylestern.

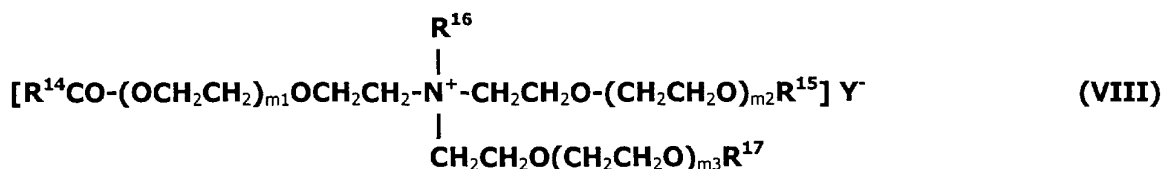
[0014] Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die ebenfalls bevorzugte nichtionische Tenside darstellen, folgen üblicherweise der Formel (VII),



in der R^{13} für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP 0301298 A1** und **WO 90/03977** verwiesen. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (VII) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl-bzw. Alkenylrest R^{13} kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{13} kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Kationische Tenside

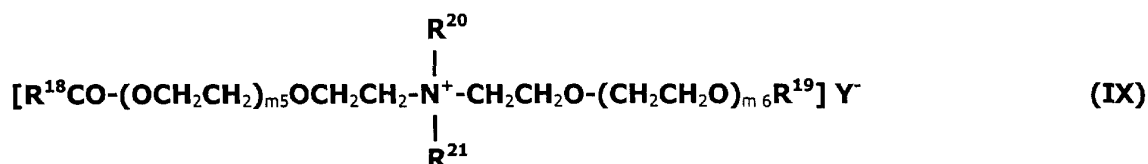
[0015] Typische Beispiele für kationische Tenside sind insbesondere Tetraalkylammoniumverbindungen, wie beispielsweise Dimethyldistearylammmoniumchlorid oder Hydroxyethyl Hydroxycetyl Dimmonium Chloride (Dehyquart E) oder aber Esterquats. Hierbei handelt es sich beispielsweise um quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VIII),



in der $R^{14}CO$ für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $R^{14}CO$, R^{15} für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(CH_2CH_2O)_{m4}$ -H-Gruppe, $m1$, $m2$ und $m3$

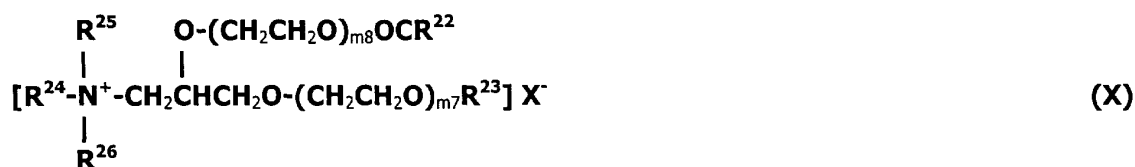
in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, m₄ für Zahlen von 1 bis 12 und Y für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische C_{12/18}-Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche C_{16/18}-Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer C_{16/18}-Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (VIII) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der R¹⁴CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R¹⁵ für R¹⁵CO, R¹⁶ für Wasserstoff, R¹⁷ für eine Methylgruppe, m₁, m₂ und m₃ für 0 und Y für Methylsulfat steht.

[0016] Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (IX) in Betracht,



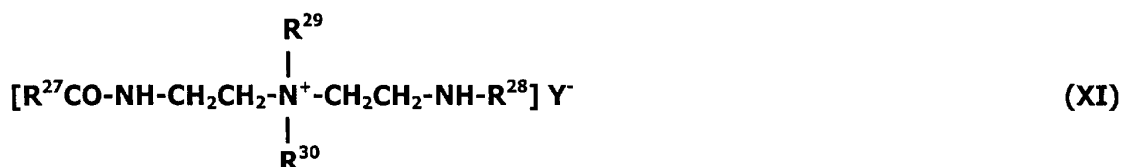
in der R¹⁸CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹⁹ für Wasserstoff oder R¹⁸CO, R²⁰ und R²¹ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₅ und m₆ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und Y wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0017] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (X) zu nennen,



in der R²²CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R²³ für Wasserstoff oder R²²CO, R²⁴, R²⁵ und R²⁶ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m₇ und m₈ in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0018] Schließlich kommen als Esterquats noch Stoffe in Frage, bei denen die Ester- durch eine Amidbindung ersetzt ist und die vorzugsweise basierend auf Diethylentriamin der Formel (XI) folgen,



in der R²⁷CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R²⁸ für Wasserstoff oder R²⁷CO, R²⁹ und R³⁰ unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Y wieder für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Derartige Amidesterquats sind beispielsweise unter der Marke Incroquat® (Croda) im Markt erhältlich.

Amphothere bzw. zwitterionische Tenside

[0019] Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (XII) folgen,



in der R^{31} für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^{32} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{33} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q1$ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

[0020] Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (XIII) folgen,



in der R^{34}CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^{35} für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^{36} für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q2$ für Zahlen von 1 bis 6, $q3$ für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

[0021] Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Flüssigwaschmittel

[0022] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können naturgemäß weitere für Flüssigwaschmittel übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, wie z.B. Builder, Polymere, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Hydrotrope, Duftstoffe, Elektrolytsalze und dergleichen in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% enthalten. Der Wassergehalt der Zubereitungen kann dabei im Bereich von 25 bis 75 und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% liegen. Unter dem Begriff Flüssigwaschmittel sind in diesem Zusammenhang sowohl Universal- als auch Spezialwaschmittel einschließlich flüssiger Fein- und Colorwasch-

mittel zu verstehen.

Builder

[0023] Brauchbare organische Gerüstsubstanzen, die als Co-Builder in Frage kommen, sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderen pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

[0024] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2 000 bis 30 000. Ein bevorzugtes Dextrin ist in der britischen Patentanmeldung GB **9419091 A1** beschrieben. Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP 0232202 A1**, **EP 0427349 A1**, **EP 0472042 A1** und **EP 0542496 A1** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE 19600018 A1**. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

[0025] Weitere geeignete Cobuilder sind Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften **US 4,524,009**, **US 4,639,325**, in der europäischen Patentanmeldung **EP 0150930 A1** und der japanischen Patentanmeldung **JP 93/339896** beschrieben werden. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%. Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

[0026] Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150 000 (auf Säure bezogen und jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5 000 bis 200 000, vorzugsweise 10 000 bis 120 000 und insbesondere 50 000 bis 100 000 (jeweils gemessen gegen Polystyrolsulfonsäure). Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 Gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind. Granulare Polymere werden zumeist nachträglich zu einem oder mehreren Basisgranulaten zugemischt. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die gemäß der **DE 4300772 A1** als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. VinylalkoholDerivate oder gemäß der **DE 4221381 C2** als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie ZuckerDerivate enthalten. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE 4303320 A1** und **DE 4417734 A1** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen. Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

[0027] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der

europäischen Patentanmeldung **EP 0280223 A1** beschrieben, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Öl- und fettlösende Stoffe

[0028] Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-Auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Bleichmittel und Bleichaktivatoren

[0029] Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% und insbesondere bis 30 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat oder Percarbonat eingesetzt wird.

[0030] Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbon-säuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 19616693 A1** und **DE 19616767 A1** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren in der europäischen Patentanmeldung **EP 0525239 A1** beschriebene Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam, die aus den internationalen Patentanmeldungen **WO 94/27970**, **WO 94/28102**, **WO 94/28103**, **WO 95/00626**, **WO 95/14759** und **WO 95/17498** bekannt sind. Die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19616769 A1** bekannten hydrophil substituierten Acylacetale und die in der deutschen Patentanmeldung **DE 196 16 770** sowie der internationalen Patentanmeldung **WO 95/14075** beschriebenen Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 4443177 A1** bekannten Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Derartige Bleichaktivatoren sind im üblichen Mengenbereich, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Zusätzlich zu den oben aufgeführten konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch die aus den europäischen Patentschriften **EP 0446982 B1** und **EP 0453 003 B1** bekannten Sulfonimine und/oder bleichverstärkende Übergangsmetallsalze beziehungsweise Übergangsmetallkomplexe als sogenannte Bleichkatalysatoren enthalten sein. Zu den in Frage kommenden Übergangsmetallverbindungen gehören insbesondere die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19529905 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Salenkomplexe und deren aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620267 A1** bekannte N-Analogverbindungen, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19536082 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium- oder Molybdän-Carbonylkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 19605688 A1** beschriebenen Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Ruthenium-, Molybdän-, Titan-, Vanadium- und Kupfer-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden, die aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19620411 A1** bekannten Kobalt-, Eisen-, Kupfer- und Ruthenium-Aminkomplexe, die in der deutschen Patentanmeldung **DE 4416438 A1** beschriebenen Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe, die in der europäischen Patentanmeldung **EP 0272030 A1** beschriebenen Kobalt-Komplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung **EP 0693550 A1** bekannten Mangan-Komplexe, die aus der europäischen Patentschrift **EP 0392592 A1** bekannten Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexe und/oder die in der europäischen Patentschrift **EP 0443651 B1** oder den europäischen Patentanmeldungen **EP 0458397 A1**, **EP 0458398**

A1, EP 0549271 A1, EP 0549272 A1, EP 0544490 A1 und EP 0544519 A1 beschriebenen Mangan-Komplexe. Kombinationen aus Bleichaktivatoren und Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren sind beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung **DE 19613103 A1** und der internationalen Patentanmeldung **WO 95/27775** bekannt. Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, eingesetzt.

Enzyme und Enzymstabilisatoren

[0031] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Hydrolasen, wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen, wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen, und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere α -Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und β -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich die verschiedenen Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

[0032] Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Außer Calciumsalzen dienen auch Magnesiumsalze als Stabilisatoren. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (HBO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

Vergrauungsinhibitoren

[0033] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt. In Colorwaschmitteln hat sich der Einsatz von Polyvinylpyrrolidon bzw. entsprechenden PVP-Copolymeren zur Vermeidung der Farbübertragung besonders bewährt. Hier weist die Kombination mit Hydroxymischethern als Tensidkomponente einen weiteren Vorteil auf, da die Farbübertragung besonders effektiv inhibiert wird.

Optische Aufheller

[0034] Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetall-

salze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise 10^{-6} bis 10^{-3} Gew.-%, vorzugsweise um 10^{-5} Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

Polymere

[0035] Als schmutzabweisende Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxyierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

Hydrotrope

[0036] Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Duftstoffe

[0037] Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcyclopentanon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle

können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, welche die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Anorganische Salze

[0038] Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, Citrate, amorphe Silicate, normale Wassergläser, welche keine herausragenden Buildereigenschaften aufweisen, oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und/oder amorphes Alkalisilicat, vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt an Natriumcarbonat in den Endzubereitungen beträgt dabei vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, vorteilhafterweise zwischen 2 und 35 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilicat (ohne besondere Buildereigenschaften) beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 1 und 8 Gew.-%.

Beispiele

[0039] Die Bestimmung der Waschleistung erfolgte in einer Waschmaschine vom Typ Miele W 918 bei 30 °C und einer Wasserhärte von 16 °d mit 3,5 kg Standardwäsche und einer Waschmitteldosierung von 70 g. Die Beurteilung erfolgte photometrisch an einer waschbaren (WA) und einer kosmetischen (KA) Mischanschmutzung gegenüber einem Weißstandard (= 100 % Remission). Das Löseverhalten wurde indirekt über die Bestimmung der Viskosität beim Verdünnen der Zubereitungen mit Wasser bestimmt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass eine hohe Viskosität über einen weiten Bereich der Verdünnung gleichbedeutend mit einem langsamen Auflösen während des Waschzyklus ist. Zu diesem Zweck wurden jeweils 50 ml Flüssigwaschmittel stufenweise unter ständigem Umrühren mit 5, 10 und 25 ml Wasser verdünnt und die Viskosität nach Brookfield (20 °C, 10 Upm) bestimmt. Die Zusammensetzung der Mittel sowie die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dabei sind die Beispiele 1 bis 8 erfindungsgemäß, die Beispiele V1 bis V6 dienen zum Vergleich.

EP 1 167 499 A1

Tabelle 1

Waschvermögen und Viskosität (Mengenangaben als Gew.-%)							
Zusammensetzung	V1	1	2	V2	3	V3	4
C ₁₂ -C ₁₈ -Kokosalkohol+7EO	25	17	12	-	-	-	-
C ₁₁ -C ₁₃ -Oxoalkohol+7EO	-	-	-	20	12	20	7
HME I ¹⁾	-	8	-	-	-	-	13
HME II ²⁾	-	-	13	-	8	-	-
Kokosalkyloligoglucosid	4	4	4	-	-	-	-
C ₁₂ -C ₁₈ -Kokosfettsäure-Na-Salz	14	14	14	14	14	14	14
Dodecylbenzolsulfonat-Na-Salz	4	4	4	-	-	10	10
C ₁₁ -C ₁₃ -Paraffinsulfonat-Na-Salz	-	-	-	11	11	-	-
Natriumcitrat	5	5	5	5	5	5	5
Ethanol	5	5	5	5	5	5	5
Propylenglycol	4	4	4	4	4	4	4
Wasser	ad 100						
Waschvermögen [%-Remission]							
- Vollwäsche (WA)	65	70	67	62	66	66	68
- Vollwäsche (KA)	70	75	74	68	75	70	77
Viskosität [mPas]							
- 5 ml	500	400	300				
- 10 ml	2000	1200	1800				
- 25 ml	>2000	900	1000				

1) Umsetzungsprodukt von 1,2-Decenepoxid mit Octanol/Decanol+1PO+22EO

2) Umsetzungsprodukt von 1,2-Dodecenepoxid mit C_{13/15}-Oxoalkohol+40EO

Tabelle 1-

Fortsetzung Waschvermögen und Viskosität (Mengenangaben als Gew.-%)							
Zusammensetzung	V4	5	6	V5	7	V6	8
C ₁₂ -C ₁₈ -Kokosalkohol+7EO	18	16	14	-	-	14	-
C ₁₁ -C ₁₃ -Oxoalkohol+7EO	-	-	-	18	14	-	-
HME I ¹⁾	-	2	2	-	4	-	14
HME II ²⁾	-	-	2	-	-	-	-
Kokosalkyloligoglucosid	----	-	-	-	-	4	4
C ₁₂ -C ₁₈ -Kokosfettsäure-Na-Salz	4	4	4	4	4	4	4
Dodecylbenzolsulfonat-Na-Salz	2	2	2	4	4	4	4
C ₁₂ -C ₁₄ -Kokosfettalkohol+2EO-sulfat-Na-Salz	6	6	6	4	4	4	4
Natriumcitrat	5	5	5	5	5	5	5
Ethanol	2	2	2	2	2	2	2

1) Umsetzungsprodukt von 1,2-Decenepoxid mit Octanol/Decanol+1PO+22EO

2) Umsetzungsprodukt von 1,2-Dodecenepoxid mit C_{13/15}-Oxoalkohol+40EO

Tabelle 1- (fortgesetzt)

Fortsetzung Waschvermögen und Viskosität (Mengenangaben als Gew.-%)							
Zusammensetzung	V4	5	6	V5	7	V6	8
Propylenglycol	4	4	4	4	4	4	4
Wasser	ad 100						
Waschvermögen [%-Remission]							
- Feinwäsche (WA)	55	63	60	52	55	57	63
- Feinwäsche (KA)	60	67	63	60	65	64	70
Viskosität [mPas]							
- 5 ml						400	300
- 10 ml						1500	700
- 25 ml						1800	500

Patentansprüche

1. Flüssige Waschmittel, enthaltend Hydroxymischether.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Hydroxymischether der Formel (I), enthalten.



in der R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R³ für Wasserstoff oder Methyl, R⁴ für einen linearen oder verzweigten, Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 50 steht, mit der Maßgabe, daß die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R¹ und R² mindestens 6 beträgt.

3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Hydroxymischether in Mengen von 1 bis 60 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten.
4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin anionische, nichtionische, kationische und oder amphotere bzw. zwitterionische Co-Tenside enthalten.
5. Mittel nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Co-Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfaten, Seifen, Alkansulfonaten, Paraffinsulfonaten, Methylestersulfonaten, Fettalkoholpolyglycolethern, alkoxylierten Fettsäureniedrigalkylestern, Alkyloligoglucosiden, Esterquats und Betainen.
6. Mittel nach den Ansprüchen 4 und/oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die Co-Tenside in Mengen von 1 bis 40 Gew.-% enthalten.
7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie weiterhin übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.
8. Mittel nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% enthalten.

EP 1 167 499 A1

9. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Wassergehalt im Bereich von 25 bis 75 Gew.-% aufweisen.
10. Verwendung von Hydroxymischethern als nichtionische Tenside zur Herstellung von Flüssigwaschmitteln.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 4927

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 916 717 A (HENKEL ECOLAB GMBH & CO. OGH) 19. Mai 1999 (1999-05-19) * Seite 2, Zeile 53 - Seite 3, Zeile 13 * * Seite 3, Zeile 54 - Zeile 58 * * Beispiel 2; Tabelle 1 * * Ansprüche 1,3-6 *	1-10	C11D1/72 C11D1/722 C11D1/825 C11D1/83 C11D1/835 C11D1/94
X	WO 99 27047 A (HENKEL ECOLAB GMBH & CO. OGH (DE)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) * Seite 3, Absatz 3 * * Seite 5, Absatz 3 * * Beispiel 2; Tabelle 1 * * Ansprüche 1,3-6 *	1-10	
X	WO 96 12001 A (OLIN CORPORATION (US)) 25. April 1996 (1996-04-25) * Seite 5, Zeile 29 - Seite 8, Zeile 2 * * Seite 8, Zeile 17 - Zeile 23 * * Ansprüche 1,4,6,7; Beispiele 1-4 *	1,2,7,8,10	
X	WO 94 22800 A (OLIN CORPORATION (US)) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) * Seite 4, Zeile 21 - Seite 5, Zeile 19 * * Ansprüche 1,13 *	1,2,7,8,10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
X	US 4 898 621 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 6. Februar 1990 (1990-02-06) * Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 3, Zeile 4 * * Spalte 5, Zeile 19 - Zeile 27 * * Beispiele IX,XI-XV *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 14. September 2001		Prüfer Diebold, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 4927

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-09-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0916717 A	19-05-1999	DE 19750456 A	27-05-1999
WO 9927047 A	03-06-1999	DE 19751859 A	29-07-1999
WO 9612001 A	25-04-1996	AU 3726295 A	06-05-1996
		EP 0785979 A	30-07-1997
		TW 387937 B	21-04-2000
WO 9422800 A	13-10-1994	US 5576281 A	19-11-1996
		AU 681643 B	04-09-1997
		AU 6447694 A	24-10-1994
		CA 2159613 A	13-10-1994
		DE 69413216 D	15-10-1998
		DE 69413216 T	29-04-1999
		EP 0693049 A	24-01-1996
		ES 2122262 T	16-12-1998
		JP 8508731 T	17-09-1996
		NZ 263694 A	28-10-1996
		US 5766371 A	16-06-1998
US 4898621 A	06-02-1990	DE 3723873 A	26-01-1989
		AT 85642 T	15-02-1993
		DE 3878330 A	25-03-1993
		EP 0300305 A	25-01-1989
		ES 2051802 T	01-07-1994
		GR 3007459 T	30-07-1993
		JP 1038497 A	08-02-1989
		JP 2536904 B	25-09-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82