

(19)



(11)

EP 3 617 299 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.03.2020 Patentblatt 2020/10

(51) Int Cl.:
C11D 3/37 (2006.01)
C11D 1/00 (2006.01)
C11D 1/44 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18190901.1**

(22) Anmeldetag: **27.08.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder:
• **BASF SE**
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)
• **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
• **Garcia Marcos, Alejandra**
67056 Ludwigshafen (DE)
• **Hueffer, Stephan**
67056 Ludwigshafen (DE)
• **Holcombe, Thomas Wesley**
200137 Shanghai (CN)

- **Ettl, Roland**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **Panchenko, Alexander**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **Engert, Susanne Carina**
67056 Ludwigshafen (DE)
- **Juntermanns, Stefanie**
40589 Düsseldorf (DE)
- **Janssen, Frank**
51103 Köln (DE)
- **Dreja, Michael**
41469 Neuss (DE)
- **Bluhm, Nadine**
40233 Düsseldorf (DE)
- **Junkes, Christa**
40595 Düsseldorf (DE)

(74) Vertreter: **BASF IP Association**
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)

(54) **DIE PRIMÄRWASCHKRAFT VERBESSERENDE POLYMERE WIRKSTOFFE**

(57) Die Reinigungsleistung von Waschmitteln sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz von aminobasierten Alkoxylaten.

EP 3 617 299 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Polymere zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Waschmitteln beim Waschen von Textilien gegenüber insbesondere tensid- oder enzymsensitiven Anschmutzungen.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschhilfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, deren Anwesenheit die Waschkraft von Tensiden verstärkt, ohne dass sie in der Regel selbst ein ausgeprägtes tensidisches Verhalten aufzuweisen müssen. Derartige Substanzen werden oft als Waschkraftverstärker bezeichnet.

[0003] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2014/154508 A1 ist bekannt, dass das Aufziehen von Block-Copolymeren aus Polyetheralkohol-(Meth)acrylsäureestern und Aminoalkohol- oder Ammoniumalkohol-(Meth)acrylsäureestern auf Textilien das Ablösen von anschließend auf den Textilien sich niederschlagenden Anschmutzungen erleichtert. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2017/005793 A1 ist bekannt, dass poly-alkoxylierte Poly-Alkanolamine und poly-alkoxylierte Poly-Alkylenimine Vorteile bei der Reduktion von Fettrückständen zeigen. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass auch bestimmte weniger hochmolekulare Polymere besonders gute die Primärwaschkraft verstärkende Eigenschaften haben.

[0004] Es handelt sich bei den Polymeren um (mono-)aminobasierte Alkoxylate, bevorzugt Propoxylate, mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 600 - 10000 g/mol, bevorzugt 1300 - 6000 g/mol, besonders bevorzugt 1400 - 4500 g/mol. Die erfindungsgemäße Polymere enthalten nur eine Aminogruppe, d. h. nur ein Stickstoffatom pro Molekül.

[0005] Insbesondere geeignet sind alkoxylierte Aminoalkohole mit einem Molekulargewicht M_w von mehr als 600 g/mol nach der Alkoxylierung, wobei der Amino-Kern ein Molgewicht von weniger als 200 g/mol aufweist und nur eine Aminogruppe enthält, und wobei der Amino-Kern mit einem Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen daraus alkoxyliert wird, bevorzugt mit einer Mischung enthaltend Propylenoxid, besonders bevorzugt mit Propylenoxid. Bei den alkoxylierten Aminoalkoholen kann es sich um Block- oder Random-Strukturen handeln.

[0006] Besonders bevorzugt ist unter anderem ein alkoxylierter Aminoalkohol, erhältlich ausgehend von Triethanolamin (TEA) durch Propoxylierung, bevorzugt mit einer Länge der drei Seitenarme von jeweils 15 Propylenoxid (PO)-Einheiten.

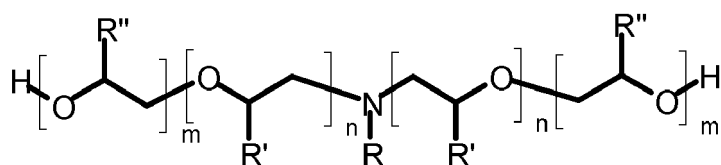
[0007] Ebenfalls bevorzugt ist auch ein alkoxylierter Aminoalkohol, erhältlich ausgehend von Triisopropanolamin (TI-PA) durch Propoxylierung, bevorzugt mit einer Länge der drei Seitenarme von jeweils 15 Propylenoxid (PO)-Einheiten.

[0008] Ebenfalls geeignet sind alkoxylierte Alkyl-Monoamine mit einer linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylgruppe, wobei mit einem Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen daraus alkoxyliert wird, bevorzugt mit einer Mischung enthaltend Propylenoxid, besonders bevorzugt mit Propylenoxid.

[0009] Bei den alkoxylierten Alkyl-Monoaminen kann es sich um Block- oder Random-Strukturen handeln.

[0010] Bevorzugt ist auch ein alkoxyliertes Alkyl-Monoamin, erhältlich ausgehend von tert-Butylamin (tBA) durch Propoxylierung, bevorzugt mit einer Länge der zwei Seitenarme von jeweils 12 Propylenoxid (PO)-Einheiten.

[0011] Geeignete Verbindungen werden auch durch die nachstehende generische Strukturformel definiert.



R = C1-C12 linear, zyklisch oder verzweigt, $(\text{CH}_2\text{-CHR}'\text{O})_n\text{-(CH}_2\text{CHR}''\text{O})_m\text{-H}$

R' = H, CH₃, CH₂CH₃

R'' = H, CH₃, CH₂CH₃

n = 0-30, bevorzugt: 0-10, am meisten bevorzugt: 0-5

m = 0-30, bevorzugt 5-20, am meisten bevorzugt: 12-16

[0012] Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Polymeren, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxyaten, bevorzugt Propoxyaten, mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol, bevorzugt 1300 - 6000 g/mol, besonders bevorzugt 1400 - 4500 g/mol, zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Waschmitteln beim Waschen von Textilien in insbesondere wässriger und tensidhaltiger Waschflüssigkeit gegenüber insbesondere tensid- oder enzymsensitiven Anschmutzungen.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Entfernen von insbesondere tensid- oder enzym-sensitiven Anschmutzungen von Textilien, bei dem man ein Waschmittel und einen genannten polymeren Wirkstoff in einer insbesondere wässrigen und tensidhaltigen Waschflotte mit angeschmutzten Textilien in Kontakt bringt. Dieses Verfahren kann manuell oder maschinell, zum Beispiel mit Hilfe einer Haushaltswaschmaschine, ausgeführt werden.

Dabei ist es möglich, dass insbesondere flüssige Mittel und den polymeren Wirkstoff gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Waschmittels, welches den polymeren Wirkstoff enthält, durchführen. Unter tensid- oder enzymsensitiven Anschmutzungen werden solche verstanden, die üblicherweise von Tensiden oder mit Hilfe von Enzymen zumindest anteilsweise entfernbar sind, wie zum Beispiel Anschmutzungen von Öl, Fett, Make Up oder Gras, Mousse au chocolat, oder Ei. Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere tragen auch in Abwesenheit von Enzymen oder insbesondere in Abwesenheit von Bleichmitteln zur Entfernbarkeit solcher Anschmutzungen bei.

[0014] Die erfindungsgemäße Verwendung und das erfindungsgemäße Verfahren werden vorzugsweise verwirklicht durch Zugabe des Polymeren, bestehend aus (mono-)aminobasiertem Alkoxylat, zu einem von dem entsprechenden Polymer freien Mittel oder zu einer Waschflotte, welches ein von dem entsprechenden Polymer freies Mittel enthält, wobei die Zugabemenge an Polymer, bezogen das Gesamtgewicht des von dem entsprechenden Polymer freien Mittels, vorzugsweise im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% liegt. Mit besonderem Vorzug wird das erfindungswesentliche Polymer gemeinsam mit insbesondere flüssigen Waschmitteln eingesetzt, die, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, eine Tensidkonzentration von mindestens 30 Gew.-% vorzugsweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% und insbesondere 50 Gew.-% bis 58 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist, dass man die Waschflotte durch Zusetzen von 7 ml bis 100 ml, insbesondere von 10 ml bis 75 ml, vorzugsweise von 20 ml bis 50 ml eines flüssigen wasserhaltigen Waschmittels zu 12 Litern bis 60 Litern, insbesondere 15 Litern bis 20 Litern Wasser erzeugt.

[0015] Die erfindungswesentlichen Polymere können durch grundsätzlich bekannte Verfahren erhalten werden. Dabei werden die Startermoleküle, insbesondere aminogruppenhaltige Verbindungen, mit Alkylenoxiden, wie z. B. Ethylenoxid (EO), Propylenoxid (PO) und/oder Butylenoxid (BO), bevorzugt Propylenoxid, bevorzugt unter alkalischer Katalyse umgesetzt.

[0016] Das Startmolekül wird vorgelegt und entwässert. Anschließend werden unter alkalischer Katalyse, zum Beispiel unter Verwendung von KOH, die Epoxide zu dosiert in der gewünschten Reihenfolge und Menge.

[0017] Geeignete Verfahrensweisen und Reaktionsbedingungen für die Alkoxylierung sind dem Fachmann generell bekannt und sind beispielsweise beschrieben im Standardwerk M. Ionescu, "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes", Rapra Technology, Shrewsbury, UK, Seite 60 ff.

[0018] Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Polymere, bzw. deren Ausgangsstoffe, sind in den folgenden Absätzen beschrieben.

[0019] Als Starter für die Polymere, bestehend aus gewissen beschriebenen Alkoxylaten, können erfindungsgemäß unter anderem die folgenden Gruppen von Verbindungen dienen.

[0020] (Mono-)Aminoalkohole, z.B. Triethanolamin, Alkyl-diethanolamine, Alkyl-diisopropanolamine, Tri-alkylaminoalkohole wie Tri-isopropanolamin, N,N-Di-(2-hydroxyethyl) cyclohexylamin, N,N-Di-(2-hydroxypropyl) cyclohexylamin etc.

[0021] Bevorzugt ist in einer Ausführungsform Triethanolamin (TEA) als Starter. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Triisopropanolamin (TIPA) als Starter verwendet.

[0022] Alkyl-Monoamine wie n-Butylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, Isopropylamin, sek-Butylamin, tert-Butylamin, Cyclohexylamin, 2-Ethylhexylamin, 2-Phenylethylamin.

[0023] Bevorzugt ist der Starter in einer Ausführungsform *tert*-Butylamin (tBA).

[0024] Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Polymere weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von mehr als 600 g/mol auf, besonders bevorzugt liegt das gewichtsmittlere Molekulargewicht im Bereich von 600 - 10000 g/mol, insbesondere 1300 - 6000 g/mol, und ganz besonders bevorzugt 1400 - 4500 g/mol.

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Starter mit einem Alkylenoxid bestehend aus Propylenoxid oder Mischungen enthaltend Propylenoxid umgesetzt. In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird ausschließlich Propylenoxid zur Alkoxylierung verwendet.

[0026] Bevorzugt werden erfindungsgemäß pro Stickstoffatom des Starters jeweils zwei Ketten von Alkylenoxideinheiten angelagert.

[0027] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden erfindungsgemäß pro Stickstoffatom des Starters jeweils drei Ketten von Alkylenoxideinheiten angelagert.

[0028] Dabei werden in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung pro Alkylenoxid-Kette 10 bis 18 Alkylenoxideinheiten angelagert, insbesondere 12 bis 16 Alkylenoxideinheiten und besonders bevorzugt 12 bis 15 Alkylenoxideinheiten.

[0029] Im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung und des erfindungsgemäßen Verfahrens ist bevorzugt, wenn die Konzentration an oben definiertem Polymer in der wässrigen Waschflotte, wie sie beispielsweise in Waschmaschinen

aber auch bei der Handwäsche zum Einsatz kommt, 0,001 g/l bis 5 g/l, insbesondere 0,01 g/l bis 2 g/l beträgt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen Verwendung arbeitet man vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 10 °C bis 95 °C, insbesondere im Bereich von 20 °C bis 40 °C. Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Verwendung werden vorzugsweise bei pH-Werten im Bereich von pH 5 bis pH 12, insbesondere von pH 7 bis pH 11 durchgeführt.

[0030] Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Verwendung oder im erfindungsgemäßen Verfahren neben dem Polymer einsetzbare Waschmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als Lösungen oder Suspensionen vorliegen können,

[0031] können alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die Mittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0032] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können.

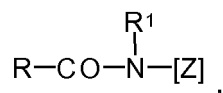
[0033] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann oder lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

[0034] Alternativ oder zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R⁵O(G)_x eingesetzt werden, in der R⁵ einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

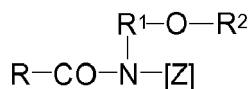
[0035] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0036] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können eingesetzt werden. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0037] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel



in der R für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgender Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel

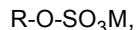


in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes. [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

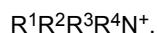
[0038] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0039] Weitere geeignete Anionentenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von Glycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0040] Weiterhin geeignet sind Alkylsulfate der allgemeinen Formel



in der R für einen linearen, verzweigt-kettigen oder cyclischen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 12 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen und M für ein zur Ladungsneutralisation des Schwefelsäurehalbesters führendes Gegenkation steht, insbesondere ein Natrium- oder Kaliumion oder ein Ammoniumion der allgemeinen Formel



in der R¹, R², R³, und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 C-Atomen steht. Bevorzugte Reste R leiten sich von nativen C₁₂-C₁₈-Fettalkoholen, wie beispielsweise von Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C₁₀-C₂₀-Oxoalkoholen oder sekundären Alkoholen dieser Kettenlängen ab. Weiterhin bevorzugt sind Alkylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. C₁₂-C₁₆-Alkylsulfate und C₁₂-C₁₄-Alkylsulfate sind besonders bevorzugt.

[0041] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

[0042] Weitere geeignete Anionentenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0043] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behen-

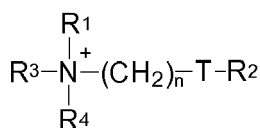
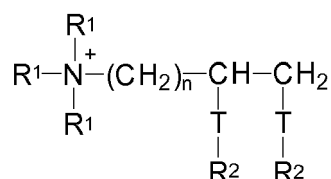
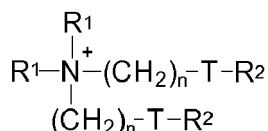
säure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0044] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die

anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0045] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0046] Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



worin jede Gruppe R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{1-6} -Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R^2 unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C_{8-28} -Alkyl- oder -Alkenylgruppen; $\text{R}^3 = \text{R}^1$ oder $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{R}^4 = \text{R}^1$ oder R^2 oder $(\text{CH}_2)_n-\text{T}-\text{R}^2$; $\text{T} = -\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-$ oder $-\text{CO}-\text{O}-$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0047] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 65 Gew.-% enthalten. Wie oben ausgeführt sind besonders bevorzugte Waschmittel flüssig und weisen Tensidgehalte von mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% und insbesondere von 50 Gew.-% bis 58 Gew.-% auf. Solche konzentrierten Flüssigwaschmittel sind vorteilhaft, weil sie mit geringerem Ressourceneinsatz einhergehen, was insbesondere durch ein geringeres Transportgewicht und eine verringerte Verbrauchsgröße bedingt wird, so braucht man im Vergleich zu niedriger konzentrierten Mitteln zum Beispiel eine geringere Flaschengröße und damit einen geringeren Verpackungsmaterialaufwand zum Erzielen der gleichen Anwendungsleistung. Außerdem werden solche hochkonzentrierten Mittel von den Verbrauchern bevorzugt, da sie geringe Lagerflächen in den Haushalten beanspruchen.

[0048] Zur Pflege der Textilien und zur Verbesserung der Textileigenschaften wie einem weicheren "Griff" (Avivage) und verringerter elektrostatischer Aufladung (erhöhter Tragekomfort) können textilweichmachende Verbindungen eingesetzt werden. Die Wirkstoffe dieser Formulierungen sind quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise das Disteraryldimethylammoniumchlorid, welches jedoch wegen seiner ungenügenden biologischen Abbaubarkeit zunehmend durch quartäre Ammoniumverbindungen ersetzt wird, die in ihren hydrophoben Resten Estergruppen als Sollbruchstellen für den biologischen Abbau enthalten.

[0049] Derartige "Esterquats" mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Mischungen von Methyldiethanolamin und/oder Triethanolamin mit Fettsäuren verestert und die Reaktionsprodukte anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert. Als Appreturwirkstoff geeignet ist Dimethylolethylenharnstoff.

[0050] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe An-

teile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0051] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen in der oberen Hälfte der genannten Bereiche werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln eingesetzt.

[0052] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 mg bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0053] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · yH₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · yH₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es n aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0054] Buildersubstanzen sind in Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0055] In einer bevorzugten Ausgestaltung weist das Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Ver-

wendung des Begriffes "Builderblock" soll hierbei ausgedrückt werden, dass die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten "Block" zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen beziehungsweise stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicher Weise enthalten sein können. Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, dass sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

- a) 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% Citronensäure, Alkalicitrat und/oder Alkalicarbonat, welches auch zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann,
- b) bis zu 10 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5,
- c) bis zu 2 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat,
- d) bis zu 50 Gew.-% Alkaliphosphat, und
- e) bis zu 10 Gew.-% polymerem Polycarboxylat,

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Waschmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

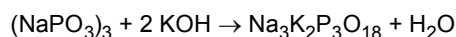
[0056] Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalicarbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, enthalten. Falls sowohl Alkalicarbonat wie auch Alkalihydrogencarbonat vorhanden sind, weist die Komponente a) Alkalicarbonat und Alkalihydrogencarbonat vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 auf.

[0057] Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

[0058] Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphonsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphonsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen können (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethylendiamin-tetrakis-(methylenphosphonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

[0059] Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Alkaliphosphat, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, enthalten. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) - Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ g cm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Madrellsches Salz übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ g cm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° (Zersetzung unter Bildung von $(\text{KPO}_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol (Dichte $2,066 \text{ g cm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol (Dichte $1,68 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol Wasser (Dichte $1,52 \text{ g cm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodaauslösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres oder zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres

Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73-76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815-1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit $6 \text{ H}_2\text{O}$ kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g , bei 60° ca. 20 g , bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ($>23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0060] Diese sind genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind einsetzbar.

[0061] Hinsichtlich der Komponente e) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Mittel $1,5 \text{ Gew.}\%$ bis $5 \text{ Gew.}\%$ polymeres Polycarboxylat, insbesondere ausgewählt aus den Polymerisations beziehungsweise Copolymerisationsprodukten von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure enthalten. Unter diesen sind die Homopolymere der Acrylsäure und unter diesen wiederum solche mit einer mittleren Molmasse im Bereich von $5\,000 \text{ D}$ bis $15\,000 \text{ D}$ (PA-Standard) besonders bevorzugt.

[0062] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast®, Lipozym® und/oder Lipex®, Cellulasen wie Celluzyme® und/oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu $10 \text{ Gew.}\%$, insbesondere von $0,2 \text{ Gew.}\%$ bis $2 \text{ Gew.}\%$, enthalten.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel $5 \text{ Gew.}\%$ bis $65 \text{ Gew.}\%$, insbesondere 8 bis $55 \text{ Gew.}\%$ anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu $60 \text{ Gew.}\%$, insbesondere $0,5$ bis $40 \text{ Gew.}\%$ Buildersubstanz und $0,2 \text{ Gew.}\%$ bis $5 \text{ Gew.}\%$ Enzym, ausgewählt aus den Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen.

[0064] Zu den in den Waschmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen , insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und

tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0065] Aus der Natur stammende Polymere, die in wässrigen flüssigen Mitteln als Verdickungsmittel Verwendung finden können, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose, und polymere Polysaccharid-Verdickungsmittel wie Xanthan; daneben kommen auch vollsynthetische Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane als Verdicker in Frage.

[0066] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0067] Schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden Polyester gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH)}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyester sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{O-)}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögenden Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkylen- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrunde liegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthensäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoessäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoessäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrunde liegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren

Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisierungsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, allein oder in Kombination mit Cellulosederivaten verwendet.

[0068] Zu den für den Einsatz in Mitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

[0069] Die Mittel können Knitterschutzmittel enthalten, da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylestern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0070] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0071] Die Mittel können optische Aufheller, unter diesen insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze, enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaninogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0072] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0073] Als in den Mitteln, insbesondere den Mitteln in fester Form, gegebenenfalls enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren oder persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercarbonsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder, insbesondere in flüssigen Mitteln, Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in Waschmitteln vorhanden.

[0074] Zusätzlich können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylier-

te Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetonitril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetyl-ethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetonitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0075] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen. Zur Herstellung der Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Waschmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0076] In einer auch bevorzugten Ausführungsform liegen die Mittel, insbesondere in konzentrierter flüssiger Form, als Portion in einer ganz oder teilweise wasserlöslichen Umhüllung vor. Die Portionierung erleichtert dem Verbraucher die Dosierbarkeit.

[0077] Die Mittel können dabei beispielsweise in Folienbeutel eingepackt vorliegen. Beutelverpackungen aus wasserlöslicher Folie machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Waschgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwaschbecken, möglich. Der die Waschportion umgebende Folienbeutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf.

[0078] Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch zur Herstellung von im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbaren Mitteln geeignet sind. Bekannteste Verfahren sind dabei die Schlauchfolienverfahren mit horizontalen und vertikalen Siegelnähten. Weiterhin geeignet zur Herstellung von Folienbeuteln oder auch formstabilen Waschmittelportionen ist das Thermoformverfahren (Tiefziehverfahren). Die wasserlöslichen Umhüllungen müssen allerdings nicht zwangsläufig aus einem Folienmaterial bestehen, sondern können auch formstabile Behältnisse darstellen, die beispielsweise mittels eines Spritzgußverfahrens erhalten werden können.

[0079] Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln aus Polyvinylalkohol oder Gelatine bekannt, die prinzipiell die Möglichkeit bieten, Kapseln mit einem hohen Befüllgrad bereitzustellen. Die Verfahren beruhen darauf, dass in eine formgebende Kavität das wasserlösliche Polymer eingeführt wird. Das Befüllen und Versiegeln der Kapseln erfolgt entweder synchron oder in nacheinanderfolgenden Schritten, wobei im letzteren Fall die Befüllung der Kapseln durch eine kleine Öffnung erfolgt. Die Befüllung der Kapseln erfolgt dabei beispielsweise durch einen Befüllkeil, der oberhalb von zwei sich gegeneinanderdrehenden Trommeln, die auf ihrer Oberfläche Kugelhalbschalen aufweisen, angeordnet ist. Die Trommeln führen Polymerbänder, die die Kugelhalbschalenkavitäten bedecken. An den Positionen an denen das Polymerband der einen Trommel mit dem Polymerband der gegenüberliegenden Trommel zusammentrifft findet eine Versiegelung statt. Parallel dazu wird das Befüllgut in die sich ausbildende Kapsel injiziert, wobei der Injektionsdruck der Befüllflüssigkeit die Polymerbänder in die Kugelhalbschalenkavitäten presst. Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln, bei dem zunächst die Befüllung und anschließend die Versiegelung erfolgt, basiert auf dem sogenannten Bottle-Pack®-Verfahren. Hierbei wird ein schlauchartiger Vorformling in eine zweiteilige Kavität geführt. Die Kavität wird geschlossen, wobei der untere Schlauchabschnitt versiegelt wird, anschließend wird der Schlauch aufgeblasen zur Ausbildung der Kapselform in der Kavität, befüllt und abschließend versiegelt.

[0080] Das für die Herstellung der wasserlöslichen Portion verwendete Hüllmaterial ist vorzugsweise ein wasserlöslicher polymerer Thermoplast, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien, vorzugsweise Hydroxypropylmethylcellulose und/oder Polyvinylalkohol-Blends. Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie Clariant L648. Das zur Herstellung der Portion verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich gegebenenfalls Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen. Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 Mol-% bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 Mol-% bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 Mol-% bis 89 Mol-% und insbesondere 82 Mol-% bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol, vorzugsweise von 11 000 g/mol bis 90 000 g/mol, besonders bevorzugt von 12 000 g/mol bis 80 000 g/mol und insbesondere von 13

000 g/mol bis 70 000 g/mol liegt. Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplaste in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts, vorliegt.

5 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Polymeren

10 Wenn nicht anders angegeben, wurden folgende Methoden zur Charakterisierung angewendet. GPC (Gelpermeationschromatographie):

15 **[0081]** Zur Ermittlung des mittleren Molekulargewichts der erhaltenen Polymere wurde Gelpermeationschromatographie in THF als Lösungsmittel durchgeführt. Das GPC System wurde mit linearen Polystyrol-Standards im Molmassenbereich von 682 - 2 520 000 g/mol kalibriert.

OH-Zahl:

[0082] Die Hydroxylzahl wurde in Anlehnung an ASTM E 1899-97 titrimetrisch bestimmt.

20 Aminzahl:

[0083] Die Aminzahl wurde über Titration mit Trifluormethansulfonsäure bestimmt.

25 **[0084]** P1: 74,6 g (0,50 mol) Triethanolamin und 5,53 g 50%ige (Gew.%) KOH-Lösung wurden vermischt und anschließend in einem Autoklaven bei 100 °C und <10 mbar für zwei Stunden entwässert. Der Autoklav wurde durch dreimaliges Spülen mit Stickstoff inertisiert und ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Dann wurde der Reaktor auf 120-130 °C aufgeheizt, und es wurden 1307 g (22,5 mol) Propylenoxid zugegeben, um drei 15 PO/OH-Arme herzustellen (insgesamt 45 PO/Triethanolamin). Nach dem Ende der Dosierung ließ man die Reaktion abreagieren, bis der Druck konstant war. Flüchtige Komponenten wurde bei 90 °C und 20 mbar innerhalb von zwei Stunden entfernt. Das Produkt wurde durch 1H-NMR, OH-Zahl, Amin-Zahl und GPC charakterisiert.

30 **[0085]** P2: 99,68 g (0,60 mol) Triethanolamin und 6,00 g 50%ige (Gew.%) KOH-Lösung wurden vermischt und anschließend in einem Autoklaven bei 100 °C und <10 mbar für zwei Stunden entwässert. Der Autoklav wurde durch dreimaliges Spülen mit Stickstoff inertisiert und ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Dann wurde der Reaktor auf 120-130 °C aufgeheizt, und es wurden 1261 g (21,7 mol) Propylenoxid zugegeben, um drei 12 PO/OH-Arme herzustellen (insgesamt 36 PO/Triethanolamin). Nach dem Ende der Dosierung ließ man die Reaktion abreagieren, bis der Druck konstant war. Flüchtige Komponenten wurde bei 90 °C und 20 mbar innerhalb von zwei Stunden entfernt. Das Produkt wurde durch 1H-NMR, OH-Zahl, Amin-Zahl und GPC charakterisiert.

35 **[0086]** P3: 366 g (4,9 mol) *tert*-Butylamin und 18,3 g Wasser wurden. Der Autoklav wurde durch dreimaliges Spülen mit Stickstoff inertisiert und dann ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Dann wurde der Reaktor auf 100 °C aufgeheizt, und es wurden 581 g (10,0 mol) Propylenoxid zugegeben, um *tert*-Butylamin + 2PO herzustellen. Nach dem Ende der Dosierung ließ man die Reaktion abreagieren, bis der Druck konstant war. Flüchtige Komponenten wurde bei 80 °C und 20 mbar innerhalb von zwei Stunden entfernt. Das Zwischenprodukt wurde durch 1H-NMR, OH-Zahl, Amin-Zahl und GPC charakterisiert.

40 **[0087]** 170 g (0,89 mol) des Zwischenprodukts und 5,30 g 50%ige (Gew.%) KOH-Lösung wurden vermischt und anschließend in einem Autoklaven bei 130 °C und <10 mbar für zwei Stunden entwässert. Der Autoklav wurde durch dreimaliges Spülen mit Stickstoff inertisiert und dann ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Dann wurde der Reaktor auf 120-130 °C aufgeheizt, und es wurden 1150 g (19,8 mol) Propylenoxid zugegeben, um zwei 12 PO/OH-Arme herzustellen (insgesamt 24 PO/*tert*-Butylamin). Nach dem Ende der Dosierung ließ man die Reaktion abreagieren, bis der Druck konstant war. Flüchtige Komponenten wurde bei 80 °C und 20 mbar innerhalb von zwei Stunden entfernt. Das Produkt wurde durch 1H-NMR, OH-Zahl, Amin-Zahl und GPC charakterisiert.

45 **[0088]** P4: 104 g (0,54 mol) Triisopropanolamin und 4,2 g 50%ige (Gew.%) KOH-Lösung wurden vermischt und anschließend in einem Autoklaven bei 100 °C und <10 mbar für zwei Stunden entwässert. Der Autoklav wurde durch dreimaliges Spülen mit Stickstoff inertisiert und ein Vordruck von 2 bar eingestellt. Dann wurde der Reaktor auf 120-130 °C aufgeheizt, und es wurden 1415 g (24,4 mol) Propylenoxid zugegeben, um drei 15 PO/OH-Arme herzustellen (insgesamt 45 PO/Triisopropanolamin). Nach dem Ende der Dosierung ließ man die Reaktion abreagieren, bis der Druck konstant war. Flüchtige Komponenten wurde bei 90 °C und 20 mbar innerhalb von zwei Stunden entfernt. Das Produkt wurde durch 1H-NMR, OH-Zahl, Amin-Zahl und GPC charakterisiert.

Beispiel 2: Waschversuche

[0089] Textile Flächengebilde aus den in Tabelle 2 angegebenen Materialien, die mit den ebenfalls in Tabelle 2 angegebenen standardisierten Anschmutzungen versehen worden waren, wurden bei 30 °C mit Waschflotten, enthaltend jeweils 0,88 g/l eines Waschmittels V1, W1, W2, oder W3 der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung, gewaschen und anschließend getrocknet. Die sich ergebenden Helligkeitswerte (Y-Werte) wurden bestimmt. Man erkennt, dass bei Zusatz eines erfindungswesentlichen Polymers die Waschergebnisse signifikant besser waren als ohne dessen Zusatz.

Tabelle 1: Waschmittelzusammensetzung (Gew.-%)

Inhaltsstoff / Mittel	V1	W1	W2	W3	W4
Lineares C ₁₀₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	22	22	22	22	22
C _{13/15} -Oxoalkohol mit 8 EO	24	24	24	24	24
C ₁₂₋₁₈ Fettsäure	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Polymer P1	-	5		-	-
Polymer P2	-	-	5	-	-
Polymer P3	-	-	-	5	-
Polymer P4	-	-	-	-	5
Propylenglykol	8	8	8	8	8
Glycerin	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Optischer Aufheller	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Monoethanolamin	6	6	6	6	6
DTPMPA 7Na	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Ethanol	3	3	3	3	3
Soil Release Polymer Texcare® SRN 170	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Parfüm	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Wasser	Auf 100				

Tabelle 2: Helligkeitswerte (Y)

Anschmutzung; Textil / Mittel	V1	W1	W2	W3	W4
Make-up 1; Baumwolle	33,5	34,7	36,8	36,0	35,1
Make-up 2; Baumwolle	31,1	34,3	32,4	33,3	32,0
Make-up 3; Polyester	45,5	50,3	44,9	47,6	47,8
Make-up 4; Polyester	28,4	47,3	44,5	41,5	40,7
Rindertalg; Baumwolle	65,0	69,5	75,4	68,4	67,7
Lippenstift 1; Polyester	35,7	36,6	39,0	35,8	35,8
Lippenstift 2; Polyester	50,4	56,5	60,0	55,4	56,2
Gras; Baumwolle	68,9	69,8	68,7	71,8	69,7

Patentansprüche

1. Verwendung von Polymeren, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxyaten mit einem mittleren Molekularge-

wicht von M_w von 600 - 10000 g/mol, zur Verstärkung der Primärwaschkraft von Waschmitteln beim Waschen von Textilien in insbesondere wässriger und tensidhaltiger Waschflüssigkeit gegenüber Anschmutzungen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Anschmutzungen um tensid- oder
5 enzym-sensitive Anschmutzungen handelt.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie durch Zugabe des Polymers zu einem
10 von dem entsprechenden Polymer freien Mittel oder zu einer Waschflotte, welches ein von dem entsprechenden Polymer freies Mittel enthält, erfolgt.
4. Verwendung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zugabemenge an Polymer, bezogen auf die
Menge an von dem entsprechenden Polymer freiem Mittel, im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere
von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% liegt.
5. Verfahren zum Entfernen von insbesondere tensid- oder enzym-sensitiven Anschmutzungen von Textilien, **dadurch
15 gekennzeichnet, dass** man ein Polymeres, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten, bevorzugt Propoxy-
lats, mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol, in einer insbesondere wässrigen und
tensidhaltigen Waschflotte mit angeschmutzten Textilien in Kontakt bringt.
6. Verfahren nach Anspruch 5 oder Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass**
20 man die Waschflotte durch Zusetzen von 10 ml bis 100 ml, insbesondere von 15 ml bis 75 ml, vorzugsweise von
25 ml bis 50 ml eines flüssigen wasserhaltigen Waschmittels zu 12 Litern bis 60 Litern, insbesondere 15 Litern bis
20 Litern Wasser erzeugt.
7. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4 oder Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel
25 eine Tensidkonzentration von mindestens 30 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 30 Gew.-% bis 65 Gew.-% und
insbesondere von 50 Gew.-% bis 38 Gew.-% aufweist.
8. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
30 Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, mehr als 50 mol% Propylenoxideinheiten enthält, bezogen auf die Summe aller Alkylenoxidein-
heiten.
9. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
35 Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, mehr als 90 mol% Propylenoxideinheiten enthält, bezogen auf die Summe aller Alkylenoxidein-
heiten.
10. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
40 Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, ausschließlich Propylenoxideinheiten enthält, bezogen auf die Summe aller Alkylenoxideinheiten.
11. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
45 Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, auf einem Starter basiert, der ausgewählt ist aus der Liste bestehend aus Triethanolamin,
Triisopropanolamin und *tert*-Butylamin.
12. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
50 Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, auf Triethanolamin basiert.
13. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, auf Triisopropanolamin basiert.
14. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das
55 Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von
600 - 10000 g/mol, auf *tert*-Butylamin basiert.

15. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol, zwei oder drei Ketten von Alkylenoxideinheiten pro Stickstoffatom enthält.

5 16. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol, pro Alkylenoxid-Kette 10 bis 18 Alkylenoxideinheiten enthält, insbesondere 12 bis 16 Alkylenoxideinheiten und besonders bevorzugt 12 bis 15 Alkylenoxideinheiten.

10 17. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol pro Alkylenoxid-Kette 12 Alkylenoxideinheiten enthält.

15 18. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymere, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol pro Alkylenoxid-Kette 15 Alkylenoxideinheiten enthält.

20 19. Verwendung oder Verfahren einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gewichtsmittlere Molgewicht des Polymeren, bestehend aus (mono-)aminobasierten Alkoxylaten mit einem mittleren Molekulargewicht von M_w von 600 - 10000 g/mol, im Bereich von 1300 - 6000 g/mol, und bevorzugt 1400 - 4500 g/mol liegt.

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 19 0901

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 10 2011 089948 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 27. Juni 2013 (2013-06-27) * Absatz [0011]; Ansprüche; Beispiele *	1-9,19	INV. C11D3/37 C11D1/44 C11D1/00
X	GB 776 661 A (WYANDOTTE CHEMICAL CORP) 12. Juni 1957 (1957-06-12) * Seite 8; Ansprüche; Beispiele *	1-15	
A	DE 38 32 589 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 29. März 1990 (1990-03-29) * Ansprüche; Beispiele *	1-19	
A	US 6 146 427 A (CRUTCHER TERRY [US]) 14. November 2000 (2000-11-14) * Ansprüche; Beispiele *	1-19	
A	US 2006/293212 A1 (GRIESE GREG G [US] ET AL) 28. Dezember 2006 (2006-12-28) * Seiten 11-13; Ansprüche *	1-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Februar 2019	Prüfer Pfannenstein, Heide
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 : mündliche 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 03.92 (P04C03)

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

EP 18 19 0901

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

25-02-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102011089948 A1	27-06-2013	KEINE	
GB 776661 A	12-06-1957	KEINE	
DE 3832589 A1	29-03-1990	DE 3832589 A1	29-03-1990
		DK 52491 A	22-03-1991
		EP 0364739 A2	25-04-1990
		EP 0435903 A1	10-07-1991
		WO 9003423 A1	05-04-1990
US 6146427 A	14-11-2000	KEINE	
US 2006293212 A1	28-12-2006	AU 2006246411 A1	16-11-2006
		BR PI0611052 A2	10-08-2010
		CN 101213285 A	02-07-2008
		JP 5519744 B2	11-06-2014
		JP 2008540732 A	20-11-2008
		JP 2012237012 A	06-12-2012
		US 2006293212 A1	28-12-2006
		WO 2006121596 A1	16-11-2006

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2014154508 A1 [0003]
- WO 2017005793 A1 [0003]