(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/035712 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C08G 18/10, C11D 3/37, 3/00, C08G 18/76, 18/48, 18/28, 18/66, 18/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/11446

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Oktober 2002 (12.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 51 287.2 22. Oktober 2001 (22.10.2001) DE
101 52 308.4 26. Oktober 2001 (26.10.2001) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **PENNINGER, Josef** [DE/DE]; Mozartstr. 64, 40724 Hilden (DE). **DENUELL, Wolfgang** [DE/DE]; Doeberitzer Strasse 4, 40599 Düsseldorf (DE). **SCHÖNFELD, Rainer** [DE/US]; 2136 S. Sanctuary Drive, New Berlin, WI 53151 (US).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AU, BR, CA, CN, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, UA, US, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/035712 A1

(54) Title: COTTON ACTIVE, DIRT REMOVING URETHANE-BASED POLYMERS

(54) Bezeichnung: BAUMWOLLAKTIVE SCHMUTZABLÖSEVERMÖGENDE POLYMERE AUF URETHAN-BASIS

(57) Abstract: The aim of the invention is to improve the cleaning power of detergents when textiles consisting of or containing cotton are washed. This is substantially achieved by incorporating a urethane-based polymer.

(57) Zusammenfassung: Die Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch das Einarbeiten eines Polymers auf Urethan-Basis.

„Baumwollaktive schmutzablösevermögende Polymere auf Urethan-Basis“

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter schmutzablösevermögender Polymere zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, insbesondere solcher, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, sowie Waschmittel, welche derartige schmutzablösevermögende Polymere enthalten.

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, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil-Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil-Repellents" bezeichnet. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

So beschreibt zum Beispiel die deutsche Offenlegungsschrift DT 16 17 141 ein Waschverfahren unter Einsatz von Polyethylenterephthalat-Polyoxyethylenglykol-Copolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die nichtionisches Tensid und ein Mischpolymer aus Polyoxyethylenglykol und Polyethylenterephthalat

enthalten. In der deutschen Offenlegungsschrift DT 22 53 063 sind saure Textilausrüstungsmittel genannt, die ein Copolymer aus einer dibasigen Carbonsäure und einem Alkylen- oder Cycloalkylenpolyglykol sowie gegebenenfalls einem Alkylen- oder Cycloalkylenglykol enthalten. 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, und deren Einsatz in Waschmitteln sind in der deutschen Patentschrift DE 28 57 292 beschrieben. Polymere mit Molgewicht 15 000 bis 50 000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 1000 bis 10 000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 2:1 bis 6:1 beträgt, können gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 24 258 in Waschmitteln eingesetzt werden. Das europäische Patent EP 066 944 betrifft Textilbehandlungsmittel, die einen Copolyester aus Ethylenglykol, Polyethylenglykol, aromatischer Dicarbonsäure und sulfonierter aromatischer Dicarbonsäure in bestimmten Molverhältnissen enthalten. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen-und/oder Propylen-terephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmittel, die derartiges Soil-release-Polymer enthalten, bekannt. Das europäische Patent EP 241 984 betrifft einen Polyester, der neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten auch substituierte Ethyleneinheiten sowie Glycerineinheiten enthält. Aus dem europäischen Patent EP 241 985 sind Polyester bekannt, die neben Oxyethylen-Gruppen und Terephthalsäureeinheiten 1,2-Propylen-, 1,2-Butylen- und/oder 3-Methoxy-1,2-propylengruppen sowie Glycerineinheiten enthalten und mit C_1- bis C_4-Alkylgruppen endgruppenverschlossen sind. Die europäische Patentschrift EP 253 567 betrifft Soil-release-Polymere mit einer Molmasse von 900 bis 9000 aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, wobei die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 300 bis 3000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 0,6 bis 0,95 beträgt. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 272 033 sind zumindest anteilig durch C_{1-4}-Alkyl- oder Acylreste endgruppenverschlossene Polyester mit Poly-propylenterephthalat- und Polyoxyethylenterephthalat-Einheiten bekannt. Das europäische Patent EP 274 907 beschreibt sulfoethyl-endgruppenverschlossene terephtha-

lathaltige Soil-release-Polyester. In der europäischen Patentanmeldung EP 357 280 werden durch Sulfonierung ungesättigter Endgruppen Soil-Release-Polyester mit Terephthalat-, Alkylenglykol- und Poly-C_{2-4}-Glykol-Einheiten hergestellt. Die deutsche Patentanmeldung DE 26 55 551 beschreibt die Umsetzung derartiger Polyester mit isocyanatgruppenhaltigen Polymeren und die Verwendung der so hergestellten Polymerisate gegen das Wiederaufziehen von Schmutz beim Waschen von synthetischen Fasern. Aus der deutschen Patentschrift DE 28 46 984 sind Waschmittel bekannt, die als schmutzablosevermögendes Polymer ein Umsetzungsprodukt eines Polyesters mit einem endständige Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymer, erhalten aus einem Diisocyanat und einem hydrophilen nichtionischem Macrodiol, enthalten.

Die aus diesem umfangreichen Stand der Technik bekannten Polymere weisen den Nachteil auf, daß sie bei Textilien, die nicht oder zumindest nicht zum überwiegenden Teil aus Polyester bestehen, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Ein großer Teil der heutigen Textilien besteht aber aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, so daß ein Bedarf nach bei fettigen Anschmutzungen auf derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Polymeren besteht.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe durch die Verwendung von bestimmten Polymeren auf Urethanbasis gelöst werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung schmutzablösevermögender Polymere, die erhältlich sind durch Polymerisation von Polyisocyanaten mit polymeren Polyolen mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter sowie Polyolen mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter sowie gegebenenfalls weiteren Polyolen und deren Mischungen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.

Besonders ausgeprägt ist der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere bei mehrfacher Anwendung, das heißt insbesondere zur

Entfernung von Anschmutzungen von entsprechenden Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Polymers gewaschen worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden.

Bevorzugte polymere Polyole mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter können beschrieben werden durch die allgemeine Formel I,

$$W[(O\text{-}(CH_2\text{-})_a)_b\text{-}OH]_c \qquad (I)$$

in der a für eine Zahl von 1 bis 3, b für eine Zahl von 3 bis 800, vorzugsweise von 17 bis 800 und c für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei b innerhalb eines Moleküls variieren kann;
W kann hierbei stehen für H- mit c = 1,
$-(CH_2)_d-$ mit c = 2, wobei d für eine Zahl von 2 bis 12 steht,
$-CH_2-(CH-)_e-CH_2-$ mit c = e+2, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
$-(CH2)_e-CH(CH_2-)-(CH_2)_e-$ mit c = 3, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält.

Besonders bevorzugtes polymeres Polyol mit hoher Wasserlöslichkeit ist Polyethylenglykol, ganz besonders bevorzugt ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse zwischen 3000 und 12000 D.

Bevorzugte Polyole mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter können beschrieben werden durch die allgemeinen Formeln (II) bis (V)

$$HO\text{-}X\text{-}CHY\text{-}OH \qquad (II),$$

in der X für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 48 Kohlenstoffatomen und Y für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen steht,

$$V[(O\text{-}((\ CH_2\text{-})_fCHR^1\text{-})_g)_hOH]_i \qquad (III)$$

in der R^1 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, f für eine Zahl von 0 bis 3, g für eine Zahl von 1 bis 4 und h für eine Zahl von 5 bis 300 steht, wobei R^1, f und h innerhalb eines Moleküls variieren können;

V kann hierbei stehen für H- mit i = 1,
$-(CH_2)_k-$ mit i = 2, wobei k für eine Zahl von 2 bis 12 steht,
$-CH_2-(CH-)_l-CH_2-$ mit i = l+2, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
$-(CH_2)_l-CH(CH_2-)-(CH_2)_l-$ mit c = 3, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält,

$$HO((\text{-}CHR^2(\text{-}CH_2)_m)_n\text{-}O)_o\text{-}Cy\text{-}C(R^3)(R^4)\text{-}Cy\text{-}(O\text{-}((\ CH_2\text{-})_pCHR^2\text{-})_q)_rOH \qquad (IV)$$

in der Cy für Phenylen oder Cyclohexyliden, R^2 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen oder gemeinsam eine aliphatische Brücke $(CR^5R^6)_s$ bilden, in der s für eine Zahl von 4 bis 6 und R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Doppelbindung stehen können, wobei R^5 und R^6 innerhalb einer Brücke variieren können, m und p unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, n und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 4 und o sowie r unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 20 stehen, wobei R^2, m und p innerhalb eines Moleküls variieren können;

$$V[\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}(C(R^7)(R^8))_t\text{-}(CHOH)_u\text{-}(CH_2)_w\text{-}H]_i \qquad (V)$$

in der R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Mehrfachbindung zum benachbarten C-Atom stehen können, wobei R^7 und R^8 innerhalb eines Moleküls variieren können, t und w unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 20 stehen und u für die Zahl 0 oder 1 steht, wobei t, u und w innerhalb eines Moleküls variieren können,

V kann hierbei stehen für H- oder CH_3- mit i = 1,
$-(CH_2)_k-$ mit i = 2, wobei k für eine Zahl von 2 bis 12 steht,
$-CH_2-(CH-)_l-CH_2-$ mit i = l+2, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
$HO-CH_2-(CH-)_l-CH_2-$ mit i = l+1, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
$-(CH_2)_l-CH(CH_2-)-(CH_2)_l-$ mit c = 3, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält.

Polymere Polyole gemäß Formel (III) leiten sich vorzugsweise von 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und/oder Neo-pentylglykol ab. Besonders bevorzugte polymere Polyole gemäß Formel (III) sind Polypropylenoxid und Polytetrahydrofuran mit mittleren Polymerisationsgraden im Bereich von 3 bis 70.

Polymere Diole gemäß Formel (IV) leiten sich vorzugsweise von Bisphenol A oder Bisphenol F ab. Besonders bevorzugte Diole gemäß Formel (IV) sind propoxyliertes und ethoxyliertes Bisphenol A.

Bevorzugte Polyole gemäß Formel (V) sind Rizinusöl, teilhydriertes Rizinusöl, teilhydrolysiertes Rizinusöl sowie deren Derivate.

Bevorzugte weitere Polyole sind Dimethylolpropionsäure und deren Salze, N-Alkyldiethanolamin und dessen Salze sowie wasserlösliche polymere Polyole mit einer mittleren Molmasse von unter 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 500 g Polymer pro Liter, die der allgemeinen Formel I entsprechen, in der a für eine Zahl von 1 bis 3, b für eine Zahl von 3 bis 16 und c für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei b innerhalb eines Molekül variieren kann. In diesen Verbindungen kann W stehen für H- mit c = 1,
$-(CH_2)_d-$ mit c = 2, wobei d für eine Zahl von 2 bis 12 steht,
$-CH_2-(CH-)_e-CH_2-$ mit c = e+2, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,
$-(CH_2)_e-CH(CH_2-)-(CH_2)_e-$ mit c = 3, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält.

Zu den besonders bevorzugten Polyolen gehört auch Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 300 D bis 1000 D.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polymere verwendet, die erhältlich sind durch Einsatz von Mischungen aus mindestens zwei polymeren Diolen verschiedenen Polymerisationsgrades (b in Formel I), wobei sich die Polymerisationsgrade der beiden Polymerdiol-Varianten gemäß Formel (I) vorzugsweise um mindestens den Faktor 10 unterscheiden, beispielsweise bei Verwendung eines ersten polymeren Diols mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 8 bis 15 und eines zweiten polymeren Diols mit einem Polymerisationsgrad im Bereich von 100 bis 150.

Bei den Polyisocyanaten handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Struktur $(O=C=N-)_tZ$, wobei t für die Zahl 2 oder 3 steht, Z ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist oder ein Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält. Unter diesen sind Verbindungen bevorzugt, in welchen die Isocyanat-Gruppen über Alkylengruppen an einen aromatischen Rest gebunden sind, oder in denen die Isocyanat-Gruppen an aromatische Reste gebunden sind, die direkt oder über eine Alkylengruppe miteinander verbunden sind. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Polyisocyanat ein Diisocyanat.

Beispielsweise seien als geeignete Diisocyanate genannt 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H_{12}MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyldiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-di-

isocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylen-diisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanatoethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylen-diisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäure-diisocyanat. Besonders geeignet sind Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexylmethan- und Lysinester-Diisocyanat. Ganz besonders bevorzugt sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder Tetramethylxyloldiisocyanat, insbesondere das m-TMXDI.

Das Molverhältnis von Polyol - das heißt der Summe aus polymeren Polyolen gemäß Formel (I) und Polyol gemäß Formeln (II) bis (V) - zu Polyisocyanat beträgt vorzugsweise 1 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere 1,05 : 1 bis 1,3 : 1. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyurethane liegt im Bereich von 1500 bis 2.000.000, insbesondere von 8000 bis 150.000.

Bei der im Prinzip bekannten Herstellung erfindungsgemäß besonders bevorzugt zu verwendender Polyurethane geht man vorzugsweise so vor, daß man zunächst in einer ersten Stufe aus dem Polyisocyanat, vorzugsweise einem Diisocyanat, und polymerem Polyol gemäß Formel (I), welches vorzugsweise ein Diol (c=2) ist, Prepolymere mit überschüssigem Polyol herstellt, die in einer zweiten Stufe durch Umsetzung mit weiterem Polyisocyanat und einem Polyol gemäß Formel (II), (III), (IV) oder (V), welches vorzugsweise ebenfalls ein Diol ist, verlängert werden. Dabei ist es möglich, in der zweiten Stufe ein anderes Diisocyanat einzusetzen als in der ersten Stufe, beispielsweise die Reaktion der ersten Stufe mit MDI und die Reaktion der zweiten Stufe mit TMXDI zu führen. Falls wie oben ausgeführt mehrere polymere Polyole gemäß

Formel (I) mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden eingesetzt werden sollen ist es bevorzugt, dasjenige mit dem niedrigsten Polymerisationsgrad in der ersten Stufe einzusetzen und dasjenige oder diejenigen mit höherem Polymerisationsgrad in der zweiten Stufe zusammen mit dem Polyol gemäß Formel (II), (III), (IV) oder (V) einzusetzen. In der letztgenannten Variante wird vorzugsweise in der ersten Stufe ein polymeres Diol gemäß Formel (I), in der b für eine Zahl von 3 bis 16 steht, und in der zweiten Stufe ein polymeres Diol gemäß Formel (I), in der b für eine Zahl von 17 bis 800 steht, eingesetzt. So erhältliche Polymere auf Urethan-Basis werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyurethane sind wie geschildert auf einfachem Wege herstellbar und ökologisch sowie toxikologisch unbedenklich. Sie führen zu einer signifikant besseren Ablösung von insbesondere Fett- und Kosmetik-Anschmutzungen auf Baumwolle beziehungsweise baumwollhaltigen Geweben als dies bei Verwendung bisher für diesen Zweck bekannter Verbindungen der Fall ist. Alternativ können bei gleichbleibendem Fettablösevermögen bedeutende Mengen an Tensiden eingespart werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Kombination aus derartigem baumwollaktivem schmutzablösevermögendem Polymer auf Urethanbasis mit einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

Zu den bekanntlich polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymeren, die zusätzlich zu den erfindungswesentlichen Polymeren auf Urethan-Basis eingesetzt werden können, 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 Polyestern 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 HO-(CHR^{11}-)$_a$OH, das auch als polymeres Diol H-(O-(CHR$_{11}$-)$_a$)$_b$OH vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylenrest, 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 Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten -O-(CHR$_{11}$-)$_a$O- als auch Polymerdioleinheiten -(O-(CHR^{11}-)$_a$)$_b$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 Terephtalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephtalsäure 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 HO-(CHR^{11}-)$_a$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 HO-CH$_2$-CHR^{11}-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 die wie oben beschrieben zusammengestzten 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, zugrundeliegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, 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, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrundeliegen, 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, in Kombination mit stickstoffhaltigen schmutzablösevermögenden Polymeren vewendet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden schmutzablösevermögenden Polymere sind vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff „wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll. Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen jedoch eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, daß man das Polymer auf Urethan-Basis einer waschmittelhaltigen Flotte separat zusetzt, oder das Polymer als Bestandteil des Waschmittels in die Flotte einbringt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Waschmittel, das ein oben beschriebenes Polymer auf Urethan-Basis enthält.

Waschmittel, die ein erfindungsgemäß zu verwendendes Polymer auf Urethan-Basis enthalten, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Soil-release Polymer wechselwirken. Vorzugsweise wird das Polymer in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% in Waschmittel eingearbeitet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß derartige Polymere mit den oben angegebenen Eigenschaften die Wirkung bestimmter anderer Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe positiv beeinflussen und daß umgekehrt die Wirkung des baumwollaktiven Soil-release Polymers durch bestimmte andere Waschmittelinhaltsstoffe verstärkt wird. Diese Effekte treten insbesondere bei enzymatischen Wirkstoffen, insbesondere Proteasen und Lipasen, bei wasserunlöslichen anorganischen Buildern, bei wasserlöslichen anorganischen und organischen Buildern, insbesondere auf Basis oxidierter Kohlenhydrate, bei Bleichmitteln auf Persauerstoffbasis, insbesondere bei Alkalipercarbonat, und bei synthetischen Aniontensiden vom Sulfat- und Sulfonattyp auf, weshalb der Einsatz dergenannter Inhaltsstoffe zusammen mit erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren bevorzugt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält ein solches Mittel nichtionisches Tensid, ausgewählt aus Fettalkylpolyglykosiden, Fettalkylpolyalkoxylaten, insbesondere

-ethoxylaten und/oder -propoxylaten, Fettsäurepolyhydroxyamiden und/oder Ethoxylierungs-und/oder Propoxylierungsprodukten von Fettalkylaminen, vicinalen Diolen, Fettsäurealkylestern und/oder Fettsäureamiden sowie deren Mischungen, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%.

Eine weitere Ausführungsform derartiger Mittel umfaßt die Anwesenheit von synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere Fettalkylsulfat, Fettalkylethersulfat, Sulfofettsäureester und/oder Sulfofettsäuredisalze, insbesondere in einer Menge im Bereich von 2 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Bevorzugt wird das Aniontensid aus den Alkyl- bzw. Alkenylsulfaten und/oder den Alkyl- bzw. Alkenylethersulfaten ausgewählt, in denen die Alkyl- bzw. Alkenylgruppe 8 bis 22, insbesondere 12 bis 18 C-Atome besitzt.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder ein- bis mehrfach ungesättigten linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate, primärer Alkohole mit linearen, insbesondere Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Resten sowie deren Gemische. Außerdem sind entsprechende Alkoxylierungsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, verwendbar. Darüberhinaus kommen die Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Insertionsprodukte von Fettsäurealkylestern, wie sie gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 angegebenen Verfahren hergestellt werden können, sowie Fettsäurepolyhydroxyamide, wie sie gemäß den Verfahren der US-amerikanischen Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie der

internationalen Patentanmeldung WO 92/06984 hergestellt werden können, in Betracht. Zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Mittel geeignete sogenannte Alkylpolyglykoside sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n$-OR^{12}, in der R^{12} einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. Derartige Verbindungen und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei der Glykosidkomponente $(G)_n$ handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad n nimmt als analytisch zu ermittelnde Größe im allgemeinen gebrochene Zahlenwerte an; er liegt bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Glykosiden unter einem Wert von 1,5, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose. Der Alkyl- oder Alkenylteil R^{12} der Glykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole, zur Herstellung verwendbarer Glykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^{12}=Dodecyl und R^{12}=Tetradecyl.

Nichtionisches Tensid ist in Mitteln, welche einen erfindungsgemäß verwendeten Soil-release Wirkstoff enthalten, vorzugsweise in Mengen von 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten, wobei Mengen im oberen Teil dieses Bereiches eher in flüssigen Waschmitteln anzutreffen sind und teilchenförmige Waschmittel vorzugsweise eher geringere Mengen von bis zu 5 Gew.-% enthalten.

Die Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, wie beispielsweise Alkylbenzolsulffonate, in Mengen von vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten. Als für den Einsatz in derartigen Mitteln besonders geeignete synthetische Aniontenside sind die Alkyl- und/oder Alkenylsulfate mit 8 bis 22 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation tragen, zu nennen. Bevorzugt sind die Derivate der Fettalkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Die Alkyl- und Alkenylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer auf Urethan-Basis enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 15 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten.

Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10 Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül. Zu den geeigneten Aniontensiden vom Sulfonat-Typ gehören die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen α-Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die durch formale Verseifung aus diesen hervorgehenden Sulfofettsäuren.

Als weitere fakultative tensidische Inhaltsstoffe kommen Seifen in Betracht, wobei gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie aus natürlichen Fettsäuregemischen, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifen geeignet sind. Insbesondere sind solche

Seifengemische bevorzugt, die zu 50 Gew.-% bis 100 Gew.-% aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen und zu bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

In einer weiteren Ausführungsform enthält ein Mittel, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Polymer enthält, wasserlöslichen und/ oder wasserunlöslichen Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem Alkalisilikat mit Modul über 1, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen, insbesondere in Mengen im Bereich von 2,5 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

Ein Mittel, welche ein erfindungsgemäß zu verwendendes Polymer enthält, enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören insbesondere solche aus der Klasse der Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, sowie der polymeren (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättiger Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 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 Buildersubstsanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei Carbonsäuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein

Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3-C_8-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3-C_4-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth-)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4-C_8-Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1-C_4-Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleinat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Terpolymere, in denen das Gewichtsverhältnis (Meth)-acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1:1 und 4:1, vorzugsweise zwischen 2:1 und 3:1 und insbesondere 2:1 und 2,5:1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1-C_4-Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 be-

schrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Sie können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und besonders bevorzugt von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt, in welchen das erfindungsgemäße Polymer enthalten ist.

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 Alumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith NaA und gegebenenfalls NaX, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 mm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 mm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 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 $Na_2O:SiO_2$ von 1:2 bis 1:2,8. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil® im Handel erhält-

lich. Solche mit einem molaren Verhältnis $Na_2O:SiO_2$ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Sie werden im Rahmen der Herstellung bevorzugt als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $Na_2Si_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ 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. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl ß- als auch δ-Natriumdisilikate ($Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$) bevorzugt, wobei ß-Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ-Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. 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, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder der europäischen Patentanmeldung EP 0 294 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Wasch- oder Reinigungsmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt. Deren Gehalt an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% und insbesondere 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise

1 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 4:1 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.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere wasserlösliche oder wasserunlösliche anorganische Substanzen in den Mitteln, welche ein erfindungsgemäß zu verwendendes Soil-release Polymer enthalten, eingesetzt werden. Geeignet sind in diesem Zusammenhang die Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisulfate sowie deren Gemische. Derartiges zusätzliches anorganisches Material kann in Mengen bis zu 70 Gew.-% vorhanden sein.

Zusätzlich können die Mittel weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylpyrdin-N-oxid, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, Lösungsmittel und optische Aufheller, beispielsweise Stilbendisulfonsäurederivate. Vorzugsweise sind in Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, bis zu 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% optische Aufheller, insbesondere Verbindungen aus der Klasse der substituierten 4,4'-Bis-(2,4,6-triamino-s-triazinyl)-stilben-2,2'-disulfonsäuren, bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle, insbesondere Aminoalkylenphosphonsäuren und deren Salze, bis zu 3 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Vergrauungsinhibitoren und bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 1 Gew.-% Schauminhibitoren enthalten, wobei sich die genannten Gewichtsanteile jeweils auf gesamtes Mittel beziehen.

Lösungsmittel, die insbesondere bei flüssigen Mitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt werden, sind neben Wasser vorzugsweise solche, die wassermischbar sind. Zu diesen gehören die niederen Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol, iso-Propanol, und die isomeren Butanole, Glycerin, niedere Glykole, beispielsweise Ethylen- und Propylenglykol, und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. In derartigen flüssigen Mitteln liegen die erfindungsgemäßen Polyester in der Regel gelöst oder in suspendierter Form vor.

Gegebenenfalls anwesende Enzyme werden vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Protease, Amylase, Lipase, Cellulase, Hemicellulase, Oxidase, Peroxidase oder Mischungen aus diesen ausgewählt. In erster Linie kommt aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnene Protease in Frage. Sie kann in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738, der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 sowie der internationalen Patentanmeldung WO 91/02792 beschrieben sind. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP®, Savinase®, Esperase®, Maxatase®, Optimase®, Alcalase®, Durazym® oder Maxapem® erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann aus Humicola lanuginosa, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 258 068, EP 305 216 und EP 341 947 beschrieben, aus Bacillus-Arten, wie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 91/16422 oder der europäischen Patentanmeldung EP 384 717 beschrieben, aus Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 468 102, EP 385 401, EP 375 102, EP 334 462, EP 331 376, EP 330 641, EP 214 761, EP 218 272 oder EP 204 284 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/10695 beschrieben, aus Fusarium-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 130 064 beschrieben, aus Rhizopus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 117 553 beschrieben, oder aus Aspergillus-Arten, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 167 309 beschrieben, gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase®, Lipozym®, Lipomax®, Amano®-Lipase, Toyo-Jozo®-Lipase, Meito®-

Lipase und Diosynth®-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl®, Termamyl®, Duramyl® und Purafect® OxAm handelsüblich. Die einsetzbare Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im schwach sauren bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 und den internationalen Patentanmeldungen WO 95/02675 und WO 97/14804 bekannt und unter den Namen Celluzyme®, Carezyme® und Ecostone® handelsüblich.

Zu den gegebenenfalls, insbesondere in flüssigen Mitteln vorhandenen üblichen Enzymstabilisatoren gehören Aminoalkohole, beispielsweise Mono-, Di-, Triethanol- und -propanolamin und deren Mischungen, niedere Carbonsäuren, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 376 705 und EP 378 261 bekannt, Borsäure beziehungsweise Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 921 bekannt, Borsäureester, wie beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 93/11215 oder der europäischen Patentanmeldung EP 511 456 bekannt, Boronsäurederivate, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 583 536 bekannt, Calciumsalze, beispielsweise die aus der europäischen Patentschrift EP 28 865 bekannte Ca-Ameisensäure-Kombination, Magnesiumsalze, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 378 262 bekannt, und/oder schwefelhaltige Reduktionsmittel, wie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 080 748 oder EP 080 223 bekannt.

Zu den geeigneten Schauminhibitoren gehören langkettige Seifen, insbesondere Behenseife, Fettsäureamide, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse, Organopolysiloxane und deren Gemische, die darüberhinaus mikrofeine, gegebenenfalls silanierte oder anderweitig hydrophobierte Kieselsäure enthalten können. Zum Einsatz in partikelförmigen Mitteln sind derartige Schauminhibitoren vorzugsweise an granulare, wasserlösliche Trägersubstanzen gebunden, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift

DE 34 36 194, den europäischen Patentanmeldungen EP 262 588, EP 301 414, EP 309 931 oder der europäischen Patentschrift EP 150 386 beschrieben.

Ferner kann das ein Mittel, welches ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthält, Vergrauungsinhibitoren enthalten. Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen der Fasern 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, zum Beispiel teilhydrolysierte Stärke. Na-Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Eine weitere Ausführungsform eines derartigen Mittels, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Soil-release Polymer enthält, enthält Bleichmittel auf Persauerstoffbasis, insbesondere in Mengen im Bereich von 5 Gew.-% bis 70 Gew.-%, sowie gegebenenfalls Bleichaktivator, insbesondere in Mengen im Bereich von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Diese in Betracht kommenden Bleichmittel sind die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Perverbindungen wie Wasserstoffperoxid, Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die in der Regel als Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalze, vorliegen. Derartige Bleichmittel sind in Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäß verwendetes Polymer enthalten, vorzugsweise in Mengen bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, vorhanden, wobei insbesondere Percarbonat zum Einsatz kommt. Die fakultativ vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfaßt die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykol-

uril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Perverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetra-acetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 37 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, 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.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Mittel, in das erfindungsgemäß zu verwendendes Soil-release Polymer eingearbeitet wird, teilchenförmig und enthält 20 Gew.-% bis 55 Gew.-% anorganischen Builder, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlöslichen organischen Builder, 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% synthetisches Aniontensid, 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid, bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% Bleichmittel, insbesondere Alkalipercarbonat, bis zu 15 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% Bleichaktivator und bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-% anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonat und/oder -hydrogencarbonat.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der Polyurethane

492,4 g bzw. 1208,5 g Polyethylenglykol 600 (Polymerisationsgrad ca. 13) wurden vorgelegt und bei 80°C und 1 mbar für ca. 2h entwässert. Anschließend wurde unter Stickstoff bei 80°C 187,7 g bzw. 375,4 g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat in Portionen von 40 – 50 g während ca. 90 min zugegeben und anschließend bei 80°C unter Stickstoff gerührt, bis das Isocyanat vollständig verbraucht war (ca. 2 h). Hierbei wurden die Prepolymere **P1** (mittleres Molgewicht ca. 6600) beziehungsweise **P2** (mittleres Molgewicht ca. 2700) erhalten.

465 g **P1** wurden mit 468 g Polyethylenglykol 6000 (Polymerisationsgrad ca. 137) und 23 g 12-Hydroxy-Octadecan-1-ol für ca. 2 h bei 100°C und 2 mbar unter Rühren entwässert und anschließend mit 44 g Tetramethylxylylendiisocyanat bei 150 – 160°C bis zur konstanten Schmelzviskosität zu dem Polymeren **SRP1** (Verhältnis OH:NCO 1,21) umgesetzt.

575 g **P2** wurden mit 318 g Polyethylenglykol 6000 (Polymerisationsgrad ca. 137) und 30 g 12-Hydroxy-Octadecan-1-ol für ca. 2 h bei 100°C und 2 mbar unter Rühren entwässert und anschließend mit 77 g Tetramethylxylylendiisocyanat bei 150 – 160°C bis zur konstanten Schmelzviskosität zu dem Polymeren **SRP2** (Verhältnis OH:NCO 1,14) umgesetzt.

267 g **P2** wurden mit 118 g Polyethylenglykol 6000 (Polymerisationsgrad ca. 137), 14 g 12-Hydroxy-Octadecan-1-ol und 23 g Dimethylolpropionsäure für ca. 1 h bei 90°C und 1 mbar unter Rühren entwässert und anschließend mit 78 g Tetramethylxylylendiisocyanat bei 140 – 150°C bis zur konstanten Schmelzviskosität zu dem Polymeren **SRP3** (Verhältnis OH:NCO 1,06) umgesetzt.

Beispiel 2

Ein Waschmittel (**V1**), enthaltend

ABS	12 Gew.-Teile
FAS	5 Gew.-Teile
C12/14 7 EO	3 Gew.-Teile
TAED	7 Gew.-Teile
Percarbonat	17 Gew.-Teile
Soda	13 Gew.-Teile
Zeolith	28 Gew.-Teile
Sokalan CP 5	5 Gew.-Teile
Tinopal DMS-X	0,2 Gew.-Teile

wurde mit 2 Gew.-Teilen **SRP1** (**W1**) oder mit 2 Gew.-Teilen **SRP2** (**W2**) versetzt. Gewebe aus reiner Baumwolle, veredelter Baumwolle und Polyester/Baumwolle-Mischgewebe 50/50 wurden wie folgt behandelt:

Waschgerät:	Miele W 918 Novotronic
Primärwaschleistung:	Einlaugenverfahren Normalprogramm
Waschtemperatur:	40°C
Bestimmung:	3 – fach
Flottenvolumen:	18 l
Wasserhärte:	16°dH
Füllwäsche:	3,5 kg saubere Wäsche

Die Gewebe wurden unangeschmutzt dreimal mit dem jeweils zu testenden Waschmittel unter den oben angegebenen Bedingungen gewaschen und nach jeder Wäsche getrocknet. Nach dem dreimaligen Vorwaschen wurden die Gewebe mit folgenden standardisierten Anschmutzungen mit der Hand angeschmutzt:

0,15 g Creme rouge
0,10 g Lippenstift
0,10 g schwarze Schuhcreme
0,10 g Staub / Hautfett

Die angeschmutzten Gewebe wurden mit einer Minolta CR 200 gemessen und anschließend 7 Tage bei RT gealtert. Danach wurden die angeschmutzten Gewebe auf Handtüchern aufgetackert und unter den oben angegebenen Bedingungen gewaschen.

Die Gewebe wurden getrocknet und erneut mit einer Minolta CR 200 gemessen. Dabei ergaben sich folgende Waschergebnisse (dde-Werte):

Tabelle 2: Baumwolle rein

	Lippenstift	Schuhcreme schwarz	Creme rouge	Staub / Hautfett
V1	68,2	41,8	42,1	54,4
W1	72,5	40,1	45,1	58,1
W2	76,9	47,7	44,8	59,6

Tabelle 3: Baumwolle veredelt

	Lippenstift	Schuhcreme schwarz	Creme rouge	Staub / Hautfett
V1	67,5	41,3	26,4	43,3
W1	74,6	42,9	29,7	46,5
W2	75,1	42,9	31,0	46,7

Tabelle 4: Baumwolle / Polyester

	Lippenstift	Creme rouge	Staub / Hautfett
V1	65,8	41,4	47,1
W1	73,9	41,6	55,9
W2	77,7	43,0	60,9

Man erkennt, daß die Waschmittel mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren (**W1** und **W2**) eine deutlich bessere Waschleistung zeigen als das Mittel, dem das Polymer fehlt.

Patentansprüche

1. Verwendung schmutzablösevermögender Polymere, die erhältlich sind durch Polymerisation von Polyisocyanaten mit polymeren Polyolen mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter sowie Polyolen mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter sowie gegebenenfalls weiteren Polyolen und deren Mischungen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.

2. Verwendung schmutzablösevermögender Polymere, die erhältlich sind durch Polymerisation von Polyisocyanaten mit polymeren Polyolen mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter sowie Polyolen mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter sowie gegebenenfalls weiteren Polyolen und deren Mischungen, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten und bereits bei Anwesenheit des Polymers gewaschen worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden.

3. Verwendung einer Kombination aus schmutzablösevermögendem Polymer, das erhältlich ist durch Polymerisation von Polyisocyanaten mit polymeren Polyolen mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter sowie Polyolen mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter sowie gegebenenfalls weiteren Polyolen und deren Mischungen, und einem polyesteraktiven schmutzablösevermögenden Polymer aus einer Dicarbonsäure und einem gegebenenfalls polymeren Diol zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Polyol mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter eine Verbindung gemäß Formel (I)

$$W[(O\text{-}(CH_2\text{-})_a)_b\text{-}OH]_c \qquad (I)$$

ist, in der a für eine Zahl von 1 bis 3, b für eine Zahl von 17 bis 800 und c für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei b innerhalb eines Moleküls variieren kann, W für H- mit c = 1,

$-(CH_2)_d$- mit c = 2, wobei d für eine Zahl von 2 bis 12 steht,

$-CH_2-(CH\text{-})_e-CH_2$- mit c = e+2, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

$-(CH2)_e-CH(CH_2\text{-})-(CH_2)_e$- mit c = 3, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält, steht.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Polyol mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter ein Polyethylenglykol, insbesondere mit einer mittleren Molmasse zwischen 3000 und 12000 D, ist.

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter einer der allgemeinen Formeln (II) bis (V) entspricht,

$$HO\text{-}X\text{-}CHY\text{-}OH \qquad (II),$$

in der X für eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 48 Kohlenstoffatomen und Y für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen steht,

$$V[(O\text{-}((CH_2\text{-})_f CHR^1\text{-})_g)_h OH]_i \qquad (III)$$

in der R^1 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, f für eine Zahl von 0 bis 3, g für eine Zahl von 1 bis 4 und h für eine Zahl von 5 bis 300 steht, wobei R^1, f und h innerhalb eines Moleküls variieren können;

V für H- mit i = 1,

$-(CH_2)_k-$ mit i = 2, wobei k für eine Zahl von 2 bis 12 steht,

$-CH_2-(CH-)_l-CH_2-$ mit i = l+2, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

$-(CH_2)_l-CH(CH_2-)-(CH_2)_l-$ mit c = 3, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält, steht,

$$HO((-CHR^2(-CH_2)_m)_n-O)_o-Cy\ -C(R^3)(R^4)-Cy-(O-((\ CH_2-)_pCHR^2-)_q)_rOH \qquad (IV)$$

in der Cy für Phenylen oder Cyclohexyliden, R^2 für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen stehen oder gemeinsam eine aliphatische Brücke $(CR^5R^6)_s$ bilden, in der s für eine Zahl von 4 bis 6 und R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Doppelbindung stehen können, wobei R^5 und R^6 innerhalb einer Brücke variieren können, m und p unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 3, n und q unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 4 und o sowie r unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 20 stehen, wobei R^2, m und p innerhalb eines Moleküls variieren können,

$$V[-O-C(O)-(C(R^7)(R^8))_t-(CHOH)_u-(CH_2)_w-H]_i \qquad (V)$$

in der R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Mehrfachbindung zum benachbarten C-Atom stehen können, wobei R^7 und R^8 innerhalb eines Moleküls variieren können, t und w unabhängig voneinander für eine Zahl von 0 bis 20 stehen und u für die Zahl 0 oder 1 steht, wobei t, u und w innerhalb eines Moleküls variieren können,

V für H- oder CH_3- mit i = 1,

$-(CH_2)_k-$ mit i = 2, wobei k für eine Zahl von 2 bis 12 steht,

$-CH_2-(CH-)_l-CH_2-$ mit i = l+2, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

$HO-CH_2-(CH-)_l-CH_2-$ mit i = l+1, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

$-(CH_2)_l-CH(CH_2-)-(CH_2)_l-$ mit c = 3, wobei l für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält, steht.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymere erhältlich sind durch Einsatz von Polyisocyanaten der allgemeinen Struktur $(O=C=N-)_tZ$, wobei t für die Zahl 2 oder 3 steht, Z ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist oder ein Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat ein Diisocyanat ist.

9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat Diphenylmethandiisocyanat und/oder Tetramethylxyloldiisocyanat ist.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Polyol zu Polyisocyanat 1 : 1 bis 1,5 : 1, insbesondere 1,05 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer erhältlich ist, indem man in einer ersten Stufe aus einem Diisocyanat und einem polymerem Diol gemäß Formel (I)

$$W[(O-(CH_2-)_a)_b-OH]_c \qquad (I)$$

in der a für eine Zahl von 1 bis 3, b für eine Zahl von 3 bis 800 und c für eine Zahl von 1 bis 6 steht, wobei b innerhalb eines Moleküls variieren kann, W für H- mit c = 1,

$-(CH_2)_d-$ mit c = 2, wobei d für eine Zahl von 2 bis 12 steht,

$-CH_2-(CH-)_e-CH_2-$ mit c = e+2, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

$-(CH2)_e-CH(CH_2-)-(CH_2)_e-$ mit c = 3, wobei e für eine Zahl von 1 bis 4 steht,

oder für einen beliebigen aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest oder einen Rest, der sowohl aliphatische wie auch aromatische Gruppen enthält, steht, Prepolymere mit überschüssigem Diol herstellt, die in einer zweiten Stufe durch Umsetzung mit weiterem Diisocyanat und einem Diol gemäß Formel (II), (III), (IV) oder (V) verlängert werden.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer dadurch erhältlich ist, daß in der zweiten Stufe ein anderes Diisocyanat eingesetzt wird als in der ersten Stufe.

13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer dadurch erhältlich ist, daß mehrere polymere Diole gemäß Formel (I) mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden eingesetzt werden und dasjenige mit dem niedrigsten Polymerisationsgrad in der ersten Stufe und dasjenige oder diejenigen mit höherem Polymerisationsgrad in der zweiten Stufe zusammen mit dem Diol gemäß Formel (II), (III), (IV) oder (V) eingesetzt werden.

14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe ein polymeres Diol gemäß Formel (I), in der b für eine Zahl von 3 bis 16 steht, und in der zweiten Stufe ein polymeres Diol gemäß Formel (I), in der b für eine Zahl von 17 bis 800 steht, eingesetzt wird.

15. Waschmittel, enthaltend ein schmutzablösevermögendem Polymer, das erhältlich ist durch Polymerisation von Polyisocyanaten mit polymeren Polyolen mit einer mittleren Molmasse von über 1000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von über 300 g Polymer pro Liter sowie Polyolen mit einer mittleren Molmasse von unter 12000 D und einer Wasserlöslichkeit bei 20°C von unter 100 g pro Liter sowie gegebenenfalls weiteren Polyolen und deren Mischungen.

16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es das Polymer in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/10 C11D3/37 C11D3/00 C08G18/76 C08G18/48
C08G18/28 C08G18/66 C08G18/08

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 201 824 A (LAGASSE ALAIN ET AL) 6 May 1980 (1980-05-06) column 9, line 32 - line 55 example 1 ---	1-16
X	US 4 240 918 A (LAGASSE ALAIN ET AL) 23 December 1980 (1980-12-23) claims 1-4,23 ---	1-16
A	O'LENICK A J: "SOIL RELEASE POLYMERS" JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, AOCS PRESS, CHAMPAIGN, IL, US, vol. 2, no. 4, October 1999 (1999-10), pages 553-557, XP000893935 ISSN: 1097-3958 page 556, column 1, paragraph 6 --- -/--	1-16

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 December 2002	13/12/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Scheuer, S

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/11446

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 713 194 A (GOSSELINK EUGENE P) 15 December 1987 (1987-12-15) column 5, line 25 - line 30	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/11446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4201824 A	06-05-1980	NONE	
US 4240918 A	23-12-1980	FR 2407980 A1	01-06-1979
		AT 383365 B	25-06-1987
		AT 779078 A	15-11-1986
		BE 871715 A1	30-04-1979
		CH 640565 A5	13-01-1984
		DE 2846984 A1	10-05-1979
		DK 490478 A ,B,	03-05-1979
		ES 474737 A1	16-05-1980
		GB 2007692 A ,B	23-05-1979
		IT 1109304 B	16-12-1985
		NL 7810881 A	04-05-1979
		SE 439926 B	08-07-1985
		SE 7811243 A	21-06-1979
US 4713194 A	15-12-1987	AT 102966 T	15-04-1994
		CA 1281031 A1	05-03-1991
		DE 3789327 D1	21-04-1994
		DE 3789327 T2	11-08-1994
		DK 200687 A	16-10-1987
		EP 0241984 A2	21-10-1987
		FI 871629 A ,B,	16-10-1987
		IE 62303 B1	25-01-1995
		JP 2837159 B2	14-12-1998
		JP 63002954 A	07-01-1988
		JP 2768935 B2	25-06-1998
		JP 9169996 A	30-06-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/11446

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/10 C11D3/37 C11D3/00 C08G18/76 C08G18/48
C08G18/28 C08G18/66 C08G18/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 201 824 A (LAGASSE ALAIN ET AL) 6. Mai 1980 (1980-05-06) Spalte 9, Zeile 32 - Zeile 55 Beispiel 1 ---	1-16
X	US 4 240 918 A (LAGASSE ALAIN ET AL) 23. Dezember 1980 (1980-12-23) Ansprüche 1-4,23 ---	1-16
A	O'LENICK A J: "SOIL RELEASE POLYMERS" JOURNAL OF SURFACTANTS AND DETERGENTS, AOCS PRESS, CHAMPAIGN, IL, US, Bd. 2, Nr. 4, Oktober 1999 (1999-10), Seiten 553-557, XP000893935 ISSN: 1097-3958 Seite 556, Spalte 1, Absatz 6 --- -/--	1-16

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Dezember 2002	13/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Scheuer, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/11446

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 713 194 A (GOSSELINK EUGENE P) 15. Dezember 1987 (1987-12-15) Spalte 5, Zeile 25 - Zeile 30 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/11446

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4201824	A	06-05-1980	KEINE		
US 4240918	A	23-12-1980	FR	2407980 A1	01-06-1979
			AT	383365 B	25-06-1987
			AT	779078 A	15-11-1986
			BE	871715 A1	30-04-1979
			CH	640565 A5	13-01-1984
			DE	2846984 A1	10-05-1979
			DK	490478 A ,B,	03-05-1979
			ES	474737 A1	16-05-1980
			GB	2007692 A ,B	23-05-1979
			IT	1109304 B	16-12-1985
			NL	7810881 A	04-05-1979
			SE	439926 B	08-07-1985
			SE	7811243 A	21-06-1979
US 4713194	A	15-12-1987	AT	102966 T	15-04-1994
			CA	1281031 A1	05-03-1991
			DE	3789327 D1	21-04-1994
			DE	3789327 T2	11-08-1994
			DK	200687 A	16-10-1987
			EP	0241984 A2	21-10-1987
			FI	871629 A ,B,	16-10-1987
			IE	62303 B1	25-01-1995
			JP	2837159 B2	14-12-1998
			JP	63002954 A	07-01-1988
			JP	2768935 B2	25-06-1998
			JP	9169996 A	30-06-1997