



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 11 D 1/29
C 11 D 1/75
C 11 D 3/384



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

630 113

⑳ Gesuchsnummer: 13469/77

㉗ Inhaber:
Unilever N.V., Rotterdam (NL)

㉔ Anmeldungsdatum: 04.11.1977

㉓ Priorität(en): 05.11.1976 GB 46193/76

㉔ Erfinder:
Peter Winterbotham, Wirral/Merseyside (GB)
Jeffrey Dale Hampson, Birkenhead/Merseyside (GB)

㉕ Patent erteilt: 28.05.1982

㉙ Patentschrift
veröffentlicht: 28.05.1982

㉚ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Flüssiges Reinigungsmittel.**

⑤⑦ Ein flüssiges Reinigungsmittel ist frei von Alkylbezolsulfonaten, Alkylsulfonaten und Alkylsulfaten. Es enthält 10 bis 70 Gew.-% eines aktiven Detergensystems sowie 0,25 bis 5,0 Gew.-% Casein. Das aktive Detergensystem des Mittels besteht im wesentlichen aus C₈-C₂₄-Alkylethersulfat mit 1-18 Alkylenoxidgruppen und einer nicht-ionischen Detergenskomponente, ausgewählt aus der Gruppe der Aminoxide der Formel RR₁R₂N→O, worin R ein gesättigter oder ungesättigter geradkettiger oder verzweigt-kettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 8-20 Kohlenstoffatome enthält und R₁ und R₂ Methyl-, Ethyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxyethylgruppen sind und aus Gemischen des Aminoxids mit anderen nicht-ionischen Detergentien.

Das flüssige Reinigungsmittel kann als Geschirrspülmittel, zum Waschen von Händen, für die Haarwäsche und zur Körperreinigung verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssiges Reinigungsmittel, das frei ist von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten und Alkylsulfaten und 10 bis 70 Gewichtsprozent eines aktiven Detergenssystems sowie 0,25 bis 5,0 Gewichtsprozent Casein enthält, dessen aktives Detergenssystem im wesentlichen aus C₈-C₂₄-Alkyläthersulfat mit 1-18 Alkylenoxidgeuppen und einer nichtionischen Detergenskomponente besteht, ausgewählt aus der Gruppe der Aminoxide der allgemeinen Formel $RR_1R_2N \rightarrow O$, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt ist und 8-20 Kohlenstoffatome enthält, und R₁ und R₂ Methyl-, Äthyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxyäthylgruppen sind, und aus Gemischen des Aminoxids mit anderen nicht-ionischen Detergentien.

2. Reinigungsmittel nach Anspruch 1 mit einem Gewichtsverhältnis zwischen dem nicht-ionischen Detergens und dem Alkyläthersulfat von 1:5 bis 2:1.

3. Reinigungsmittel nach Anspruch 2 mit einem Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 1:1.

4. Reinigungsmittel nach Anspruch 2 mit

- a) 5 bis 35 Gewichtsprozent nicht-ionischer Detergenskomponente insgesamt,
- b) 2 bis 35 Gewichtsprozent des Aminoxids,
- c) 5 bis 35 Gewichtsprozent des Alkyläthersulfats und
- d) 0,25 bis 5,0 Gewichtsprozent Casein.

5. Reinigungsmittel nach Anspruch 4 mit 7,5 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente a), 5 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente b), 10 bis 30 Gewichtsprozent der Komponente c) und 1 bis 3 Gewichtsprozent der Komponente d).

6. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dessen Alkyläthersulfat sich von einem primären C₁₂-C₁₈-Alkanol ableitet, kondensiert mit 2 bis 10 Mol Äthylenoxid.

7. Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem zusätzlichen Gehalt einer Organophosphor-Verbindung der allgemeinen Formel $R-(\ddot{A}O)_n-(O)_m-PO_3X_2$, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylalkylrest mit einer Alkylengruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, ($\ddot{A}O$) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe, n = 0-10, m = 0-1 und X Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammonium-Kation ist, in einer Menge von 0,5 bis 5,0 Gewichtsprozent des Mittels.

8. Reinigungsmittel nach Anspruch 7 mit einem Phosphat-ester der allgemeinen Formel $R-(\ddot{A}O)_n-OPO_3X_2$ als Organophosphor-Verbindung, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, ($\ddot{A}O$) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe, n eine Zahl von 0 bis 10 und X Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammonium-Kation ist.

9. Reinigungsmittel nach Anspruch 8, dessen Phosphat-ester einen Rest R mit 11 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweist, n zwischen 3 und 7 und X ein Natrium-Kation ist.

Die Erfindung bezieht sich auf ein flüssiges Reinigungsmittel, insbesondere auf ein mildes Reinigungsmittel, das sich für alle Anwendungsarten eignet, wo Kontakt mit der Haut besteht, wie beim Geschirrspülen von Hand, beim Händewaschen und bei der Haarwäsche und gegebenenfalls auch

auf dem Gebiet der Körperreinigung. Die Erfindung ist von besonderem Vorteil auf dem Einsatzgebiet des Geschirrspülens von Hand. Bei manuellen Geschirrspülvorgängen werden die zu reinigenden Gegenstände gewöhnlich in hand-warmer wässriger Lösung eines geeigneten Geschirrspülmittels gewaschen, dann auf einem Abtropfgestell abgelegt und mit einem Geschirrtuch getrocknet. In der Phase zwischen dem Reinigen und dem Trocknen mit dem Tuch kann ein Teil der Waschflüssigkeit auf den Gegenständen eintrocknen und Flecken oder streifige Filme zurücklassen. Dies kann durch Spülen der gereinigten Gegenstände mit fließendem Leitungswasser oder durch Eintauchen in eine Schüssel mit sauberem Wasser reduziert werden, aber der Film des auf den auf dem Abtropfgitter gelassenen Gegenständen verbliebenen Wassers mag nicht abtropfen und gleichmäßig oder rasch trocknen, und die Folge hiervon ist, das sie poliert oder mit dem Tuch getrocknet werden müssen, um Fleckenbildung zu vermeiden. Es ist bereits vorgeschlagen worden, die «Abtropf»-Eigenschaften von Geschirrwaschmitteln durch Einbeziehen von Gelatine zu verbessern, die einen «filmentfernenden» Einfluss ermöglichen soll. Mit solchen Mitteln gereinigte Gegenstände können nach dem Spülen unter fließendem Leitungswasser stehengelassen werden und abtropfen, womit ein Trocknungsvorgang mit dem Geschirrtuch umgangen wird.

Die Erfindung bezieht sich nun auf ein verbessertes flüssiges Reinigungsmittel, das frei ist von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten und Alkylsulfaten und 10 bis 70 Gewichtsprozent eines aktiven Detergenssystems sowie 0,25 bis 5,0 Gew.-% Casein enthält, dessen aktives Detergenssystem im wesentlichen aus C₈-C₂₄-Alkyläthersulfat mit 1-18 Alkylenoxidgeuppen und einer nichtionischen Detergenskomponente besteht, ausgewählt aus der Gruppe der Aminoxide der allgemeinen Formel $RR_1R_2N \rightarrow O$, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der gesättigt oder ungesättigt ist und 8-20 Kohlenstoffatome enthält, und R₁ und R₂ Methyl-, Äthyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxyethylgruppen sind, und aus Gemischen des Aminoxids mit anderen nicht-ionischen Detergentien.

Somit ist das aktive Detergenssystem, das im erfindungsgemäßen Mittel in Verbindung mit Casein verwendet wird, frei von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten und Alkylsulfaten und besteht im wesentlichen aus einem Alkyläthersulfat und einer nicht-ionischen Detergenskomponente aus der Gruppe der Aminoxide und der Gemische von Aminoxiden und anderen nicht-ionischen Detergentien. Es wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Mittel verbesserte «filmentfernende» Eigenschaften und verbesserte «Abtropf-Trocknungs»-Eigenschaften nach dem Spülen aufweist, kombiniert mit wirklich milden Eigenschaften auf der Haut. Der aufgefundene Effekt ist überraschend, da Casein zu einer ganz anderen Klasse von Proteinen als Gelatine gehört. Casein ist ein Phosphoprotein, während Gelatine ein Skleroprotein ist. Sicherlich ist die Abtropf-Trocknungswirkung keine Eigenschaft, die den Proteinen im allgemeinen zugeschrieben werden kann. Versuche haben gezeigt, dass sich eine Reihe von Proteinarten, wie Eialbumin, Rinderalbumin, β -Lactoglobulin, Pepsin, Fibrinogen und verschiedene Proteinhydrolysate als unwirksam erwiesen haben.

Offenbar müssen auch bestimmte Regeln der Kompatibilität und des abgestimmten Zusammenwirkens zwischen Casein und dem aktiven Detergenssystem erfüllt werden, um den Einfluss der Milde mit einem guten Abtropf-Trocknungseffekt sowie einer guten Waschleistung zu kombinieren.

Diese Bedingungen werden durch das beschriebene erfindungsgemäße Mittel erfüllt, das frei ist von Alkylbenzolsul-

fonaten, Alkylsulfonaten und Alkylsulfaten.

Die im erfindungsgemässen Mittel enthaltene nicht-ionische Detergensverbindung wird im allgemeinen durch die Alkylenoxid-Kondensationsprodukte primärer oder sekundärer, gerader oder verzweigt-kettiger C₈-C₂₄-Alkanole, C₈-C₁₈-Alkyl- oder Dialkylphenole, C₈-C₂₄-Fettsäure-mono- und -diamide und Glykole verkörpert. Im allgemeinen enthalten diese Kondensationsprodukte 1-30, gewöhnlich 3-25 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid.

Typische Beispiele für geeignete nicht-ionische Mittel der obigen Gruppe sind primäre C₁₂-C₁₅-Alkanole, kondensiert mit 7-12 Mol Ethylenoxid und sekundäre C₁₁-C₁₅-Alkohole, kondensiert mit 9-12 Mol Ethylenoxid.

Eine typische Gruppe im erfindungsgemässen Mittel enthaltener nicht-ionischer Detergentien sind Aminoxide. Aminoxide sind Reaktionsprodukte tertiärer Amine und von Wasserstoffperoxid oder Peroxysäuren der allgemeinen Formel $RR_1R_2N \rightarrow O$, worin R, R₁ und R₂ weiter oben definiert sind.

Typische Beispiel sind Dodecyltrimethylaminoxid und die verschiedenen, sich von Fettsäure ableitenden Alkyl-R₁R₂-aminoxide, wie z.B. Kokosdimethylaminoxid, Lauryldimethylaminoxid und Stearyldimethylaminoxid.

Auch Gemische von Aminoxid und mehreren der obigen nicht-ionischen Detergentien können verwendet werden.

Die Alkylethersulfate sind Salze der Monoschwefelsäure-ester primärer und sekundärer, geradkettiger oder verzweigt-kettiger C₈-C₂₄-Alkanole, die mit 1-18 Mol eines Alkylenoxids, z.B. Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, kondensiert worden sind. Besonders geeignet sind die primären C₁₂-C₁₈-Alkanole, kondensiert mit 2-10 Mol Ethylenoxid, die dann sulfatiert und neutralisiert wurden.

Ein typisches Beispiel hierfür ist Laurylethersulfat mit 3-5 Mol Ethylenoxid; ein weiteres typisches Beispiel ist ein sekundäres C₁₁-C₁₅-Alkanol, kondensiert mit 3-7 Mol Ethylenoxid und dann sulfatiert und neutralisiert.

Bevorzugte Salze des Alkylethersulfats sind die Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze.

Casein ist ein bekanntes, im Handel erhältliches Protein, erhalten aus Magermilch durch Säure- oder Enzymfällung, vgl. Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology 1949, Band 3, Seiten 225-237; und die Encyclopaedia of Polymer Science and Technology 1965, Interscience Publishers, Band 2, Seiten 859-871. Es hat in verschiedenen Industriezweigen kommerzielle Verwendung gefunden.

Das in das erfindungsgemässe Reinigungsmittel einzuarbeitende Casein kann ein α -, α -, β -, γ - oder Gesamtcasein sein, aus kommerziellen Gründen aber wird Gesamtcasein bevorzugt. Sowohl Säurecasein als auch Labcasein kann verwendet werden. Es kann als solches, gelöst in einer kleinen Menge Alkali, oder als wässrige Lösung handelsüblichen Natriumcaseinats zugesetzt werden. Die Menge des in das erfindungsgemässe Mittel einzuarbeitenden Caseins liegt zwischen 0,25 und 5,0, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Gewichtsprozent.

So bietet die Erfindung ein Reinigungsmittel mit einem Aminoxid der allgemeinen Formel $RR_1R_2N \rightarrow O$, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger aliphatischer Kohlenwasserstoffrest, gesättigt oder ungesättigt, mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen ist und R₁ und R₂ Methyl-, Äthyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxyäthylgruppen sind, mit einem C₈-C₂₄-Alkyläthersulfat mit 1-18 Alkylenoxidgruppen und 0,25 bis 5,0 Gewichtsprozent Casein und gegebenenfalls anderen nicht-ionischen Detergentien, das von Alkylbenzolsulfonaten, Alkylsulfonaten und Alkylsulfaten frei ist. Das Fehlen dieser letzteren waschaktiven Verbindungen ist wesentlich, da sie dazu neigen, die Eigenschaften der Milde und auch des Abtropfens/Trocknens unter Weichwasserbedingungen nachteilig zu beeinflussen.

Die Gesamtmenge an nicht-ionischen Detergens und Alkyläthersulfat in dem Mittel ist wenigstens 10 Gewichtsprozent und beträgt bis zu 70 Gewichtsprozent des gesamten Mittels, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem nichtionischen Detergens und dem Alkyläthersulfat insbesondere 1:5 bis 2:1, vorzugsweise 1:4 bis 1:1 ist.

Innerhalb der oben angegebenen Verhältnisse kann das erfindungsgemässe Mittel wie folgt zusammengesetzt sein:

	allgemein	bevorzugt
nicht-ionisches Detergens insgesamt	5-35%	7,5-30%
Aminoxid	2-35%	5-30%
Alkyläthersulfat	5-35%	10-30%
Casein	0,25-5,0%	1-3%
Rest Wasser		

Das erfindungsgemässe Mittel kann weiter die üblichen Bestandteile enthalten, die gewöhnlich in Geschirrspülmitteln oder in Haut- und Harrwaschmitteln eingearbeitet sind. Solche Bestandteile sind Hydrotrope, wie Äthanol, Harnstoff, Natriumxylo- und -toluolsulfonat, Parfums, Färbemittel, Trübungsmittel Konservierungsmittel usw.

Auch wurde gefunden, dass das zusätzliche Einarbeiten einer Organophosphorverbindung, wie nachfolgend definiert, in das erfindungsgemässe Mittel zu einem verbesserten Geschirrspülmittel führt, indem es das Abtropfen/Trocknen verbessert und den zusätzlichen Vorteil bietet, dass die Klarspülfähigkeit dieser Mittel verbessert wird, wodurch der volle Vorteil des erfindungsgemässen Mittels bei geringerem Spülen erreicht wird. Die hier verwendete Organophosphorverbindung kann ein Phosphatester oder ein Phosphonat der allgemeinen Formel $R-(\text{AO})_n-(\text{O})_m-\text{PO}_3\text{X}_2$ sein, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit 8-18 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylalkylrest ist, wobei die Alkylengruppe 10-18 Kohlenstoffatome hat, (AO) ist eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe, n = 0-10, m = 0-1 und X ist Wasserstoff oder ein Alkalymetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation. Besonders geeignete Phosphorverbindungen sind Phosphatester der allgemeinen Formel $R(\text{AO})_n-\text{OPO}_3\text{X}_2$, worin R ein geradkettiger oder verzweigt-kettiger Alkylrest mit 8-18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 11-15 Kohlenstoffatomen, (AO) eine Äthylenoxid- oder Propylenoxidgruppe, n eine Zahl von 1-10, vorzugsweise 3-7, und X Wasserstoff oder ein Alkalimetall-, Ammonium- oder substituiertes Ammoniumkation ist. Ein typisches Beispiel ist das Natriumsalz des Monophosphorsäureesters eines C₁₁-C₁₅-Alkohols, kondensiert mit 3-5 Mol Äthylenoxid. Die Menge an Organophosphorverbindung, wenn eingearbeitet, ist im allgemeinen gering, in der Größenordnung von 0,5-5, vorzugsweise 0,5-3,0 Gewichtsprozent des gesamten Mittels.

Daher gehört zu einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ein Mittel mit einem Aminoxid, einem Alkyläthersulfat, Casein und einer Organophosphorverbindung, wie oben definiert, in einer Menge von 0,5 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das gesamte Mittel.

Die erfindungsgemässen Mittel können in Form wässriger Flüssigkeiten oder konzentrierter nicht-wässriger Flüssigkeiten vorliegen. Vorzugsweise jedoch liegen sie in Form wässriger Flüssigkeiten vor.

Wie oben angegeben, sind die erfindungsgemässen Mittel besonders brauchbar für manuelles Geschirrspülen, wobei nach dem Reinigen die gereinigten Gegenstände mit fließendem Leitungswasser (entweder heiss oder kalt) oder durch

Eintauchen in eine Schüssel mit sauberem heissem oder kaltem Wasser gespült und dann zum Trocknen stehen gelassen werden. Der anhaftende Wasserfilm tropft oder fliesst rasch ab, und die Gegenstände trocknen, ohne wesentliche Fleckbildung oder Streifeneffekte zu zeigen.

Die Erfindung wird nun durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht.

Beispiele I-III

Das folgende Mittel wurde mit einer Konzentration von 1,5 g/l in Wasser von 40° FH getestet und verwendet. Teller wurden in die Waschflüssigkeit (bei 40–45°C) 30 sec. eingetaucht, dann gründlich in Wasser der gleichen Härte und Temperatur 4 sec. unter fließendem Leitungswasser gespült. Das Mittel zeigte guten Abtropf-/Trocknungseffekt mit guten Gesamtwerten.

Mittel	Gewichtsprozent
Natriumlauryl-3-ÄO-sulfat	24,0
Kokosdimethylaminoxid	8,5
sec.-C ₁₁₋₁₅ -Alkohol/12 Äthylenoxid	8,5
Harnstoff	9,0
Äthanol	7,0
Natriumcaseinat	1,0
Wasser	zu 100,0

Zwei weitere erfindungsgemässe Rezepturen wurden getestet und zeigten gute Abtropf-/Trocknungs- und Klarspülei-genschaften. Die Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht.

Mittel	II	III
Natriumlauryl-3-Äthylenoxid-sulfat	24,0%	32,5%
Kokosdimethylaminoxid	8,5%	8,5%
sec.-C ₁₁₋₁₅ -Alkohol/12 Äthylenoxid	8,5%	–
Harnstoff	9,0%	9,0%
Äthanol	7,0%	7,0%
Natriumcaseinat	1,0%	1,0%
C ₁₁₋₁₅ -Alkyl-(oxyäthylen) ₃ -OPO ₃ Na ₂	1,0%	1,0%
Wasser	zu 100,0%	100,0%

Zum Vergleich wurden die folgenden Rezepturen mit Gelatine anstelle von Casein ebenso getestet:

Mittel (Gewichtsprozent)	A	B	C	D
sec.-C ₁₂₋₁₆ -Alkylsulfonat	9,1	9,1	–	–
Natriumlauryl-(3-äthylen-oxid)-sulfat	9,5	9,5	24,4	24,4

Mittel (Gewichtsprozent)	A	B	C	D
Lauryldimethylaminoxid	3,8	3,8	5,6	5,6
Polyäthylenglykol 600	7,6	7,6	–	–
Gelatine (250 bloom-limed)	1,5	1,5	1,5	1,5
Alkohol	7,0	7,0	7,0	7,0
C ₁₁₋₁₅ -Alkyl-(oxyäthylen) ₃ -OPO ₃ Na ₂	–	1,2	–	1,2
Natriumxylolsulfonat	–	–	3,8	3,8
Wasser	zu 100,0	100,0	100,0	100,0

Die Nachspülabtropfleistung der Produkte A und C fiel in die Kategorie «langsamer bis sehr langsamer Abtropf-/Trocknungseffekt; der Teller bleibt überwiegend hydrophil». Die Ergebnisse mit den Produkten B und D waren «mässig schneller bis brauchbar schneller, schwach ungleichmässiger Abtropf-/Trocknungseffekt; sehr ausgeprägter Schwanz bleibt zurück.»

Beispiel IV

In diesem Beispiel wird gezeigt, dass das Mittel (IV) gemäss der Erfindung befriedigende Abtropf-/Trocknungseigenschaften über einen weiteren Bereich der Wasserhärte als das Mittel ausserhalb der Erfindung hat:

Mittel (Gewichtsprozent)	E	F	IV
Na-sec.-C ₁₂₋₁₆ -Alkylsulfonat	32	20,5	–
Na-C ₁₂₋₁₅ -Alkyl-(3-äthylenoxid)-sulfat	8	12	32,5
C ₁₂₋₁₄ -Alkyl-dimethylaminoxid	–	8,5	8,5
Casein	1,5	1,5	1,5
Wasserhärte, über der stets Abtropf-/Trocknung erzielt wurde	36°	24°	12°

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass ein Verlassen der erfindungsgemässen Zusammensetzung die Abtropf-/Trocknungsleistung senkt.

Beispiel V

Bei klinischen Untersuchungen wurde der Hautzustand von Hausfrauen über eine 4-Wochen-Periode aufgezeichnet, während der die Probe-Geschirrspülmittel F und IV des Beispiels IV sowie ein Mittel IV' ohne Casein verwendet wurden.

Es zeigte sich, dass die Gruppe von Hausfrauen, die das Mittel IV verwendeten, einen besseren Zustand der Hände aufwies als die Gruppen, die die Mittel F und IV' (ohne Casein) verwendeten. Die Einreihung unter dem Gesichtspunkt der Verbesserung des Zustandes der Hände gegenüber den Standardrezepturen auf der Grundlage von Alkylbenzolsulfonat und einem Alkyläthersulfat zur Kontrolle sind:

IV > VI' > F.