(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 0 850 292 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
29.12.2010 Patentblatt 2010/52

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
11.04.2001 Patentblatt 2001/15

(21) Anmeldenummer: **96924815.2**

(22) Anmeldetag: **29.06.1996**

(51) Int Cl.:
C11D 3/00 *(2006.01)* ***C11D 3/39*** *(2006.01)*
C11D 3/395 *(2006.01)* ***C11D 3/37*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP1996/002847

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 1997/003166 (30.01.1997 Gazette 1997/06)

(54) **FARBÜBERTRAGUNGSINHIBIERENDES WASCHMITTEL**

COLOUR TRANSFER-INHIBITING WASHING AGENT

PRODUIT DETERGENT INHIBANT LE TRANSFERT DE COULEURS

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR IT NL

(30) Priorität: **07.07.1995 DE 19524451**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.07.1998 Patentblatt 1998/27

(73) Patentinhaber: **Henkel AG & Co. KGaA**
40589 Düsseldorf (DE)

(72) Erfinder:
- **SANDKÜHLER, Peter**
  D-41812 Erkelenz (DE)
- **POCHANDKE, Winfried**
  D-41468 Neuss (DE)
- **SMULDERS, Eduard**
  D-40724 Hilden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 508 034
EP-A- 0 628 624
EP-A- 0 653 480
EP-A- 0 717 103
EP-A1- 0 508 034
EP-A1- 0 540 784
EP-A2- 0 265 257
WO-A1-95/02675
WO-A1-95/17496
WO-A1-95/27028
DE-A1- 3 535 516
US-A1- 5 259 994

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 850 292 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Waschmittel zur Anwendung in Waschverfahren für Buntwäsche, das Farbübertragungsinhibitor und Bleichmittel sowie Bleichaktivator enthält, ein Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, ein Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung sowie die Verwendung der genannten Waschmittel in derartigen Verfahren.

[0002] Waschmittel zur Anwendung in Haushaltswaschverfahren für Buntwäsche, sogenannte Color-Waschmittel, sind in aller Regel frei von Bleichmitteln, um die oxidative Schädigung der Textilfarbstoffe zu vermeiden. Insbesondere nach mehrfachen Wäschen besteht ansonsten die Gefahr, daß die Erhaltung des Farbtons der Buntwäsche beeinträchtigt wird, wenn es zur Oxidation des Farbstoffs an der Oberfläche der Textilien kommt. Andererseits ist der Einsatz von Bleichmittelsystemen, das heißt von Kombinationen aus Aktivsauerstoffverbindungen mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivatoren, in Waschmitteln äußerst wünschenswert, da durch die Bleichwirkung an Wäscheschmutz die Reinigungsleistung des Waschmittels erhöht wird und die Bleichmittel zudem vergrauungsinhibierend, keimtötend und geruchstilgend wirken können, so daß durch ihren Einsatz zusätzlich die Hygiene beim Waschen erhöht wird.

[0003] Color-Waschmittel enthalten normalerweise Wirkstoffe zur Farbübertragungsinhibierung, um das Verfärben von Wäscheteilen, das heißt eine Übertragung von Farbstoffen, die von der Buntwäsche abgelöst worden sind und in die Waschflotte gelangen, auf andersfarbige Textilien zu verhindern. Man nimmt an, daß derartige Farbübertragungsinhibitoren die Farbstoffe stabilisierend komplexieren und in der Waschflotte halten. Zu den besonders wirksamen Farbübertragungsinhibitoren gehört bekanntermaßen Polyvinylpyrrolidon.

[0004] Bereits mehrfach, zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 628 624 A1 und EP 0 653 480 A1, ist vorgeschlagen worden, üblichen Vollwaschmitteln, die eine Kombination aus peroxidischem Bleichmittel, beispielsweise Perborat oder Percarbonat, mit Bleichaktivator, beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), enthalten, geringe Mengen, beispielsweise bis zu 1 Gew.-%, Polyvinylpyrrolidon zuzusetzen.

[0005] Die europäische Patentanmeldung EP 0 508 034 A1 offenbart granulare Waschmittel, die Tensid, Builder, Polyvinylpyrrolidon mit Molekulargewichten von 5000 bis 22000 sowie bis zu 15 Gew.-% anorganisches Füllsalz enthalten und in der Waschlösung zu Polyvinylpyrrolidon-Konzentrationen von 5 mg/l bis 500 mg/l führen, wobei sie auch persauerstoffhaltiges Bleichmittel und Bleichaktivator enthalten können. Die nicht vorveröffentlichte europäische Patentanmeldung EP 0 717 103 A2 betrifft Waschmittel, die 5 Gew.-% bis 90 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% Builder, 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung und 0,005 Gew.-% bis 2 Gew.-% eines manganhaltigen Komplexes enthalten, wobei die Mittel zusätzlich Polyvinylpyrrolidon in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweisen. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 12 648 ist ein Waschmittel mit verfärbungsinhibierenden Eigenschaften bekannt, das mehr als 8 Gew.-% an nichtionischem Tensid, 10 Gew.-% bis 80 Gew.-% Builder und 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon sowie bis zu 10 Gew.-% Peroxobleichmittel enthält. Ein solches Mittel kann auch Bleichaktivatoren enthalten.

[0006] Aufbauend auf diesem Stand der Technik wurde im Rahmen von weitergehenden Untersuchungen gefunden, daß überraschenderweise eine Minimierung der Farbübertragung und eine Maximierung der Farbtonerhaltung sowie eine Maximierung der Reinigungsleistung erreicht werden kann, wenn man die Menge an nichtionischem Tensid absenkt und bestimmte Mengen an Bleichaktivator einarbeitet.

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend Tensid, Polyvinylpyrrolidon, Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivator, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 8 Gew-% bis 30 Gew-% Tensid, darunter nichtionisches Tensid in Mengen bis zu 8 Gew.-%, enthält und das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 5 liegt, wobei es nicht die folgende Zusammensetzung aufweist:

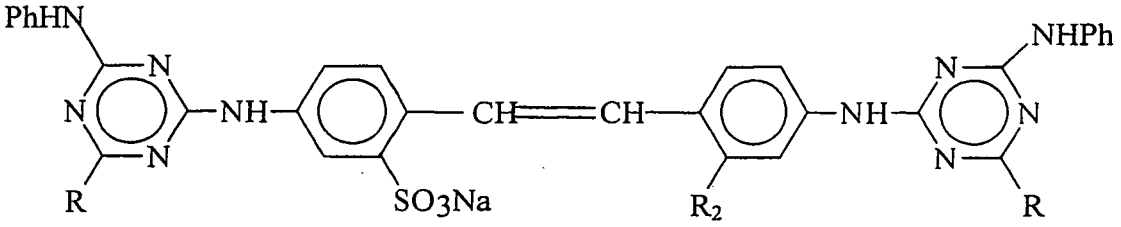
LAS	-
C_{45} AS	7
C_{24} AS	-
TAS	-
45E7	7
25E3	-
Glucamid	-
Zeolith MAP	38
Na SKS-6	5
Citrat	10
Carbonat	7

(fortgesetzt)

Silikat (Verhältnis 2,0)	-
PC3	14
PB1	-
PB4	-
TAED	2,5
Protease (Alcalase®)	2,0
Amylase (Termamyl®)	0,4
Lipase (Lipolase®)	0,4
PVP	1,0
PVNO	-
PVPVI	-
MnPC	-
EDTMP	0,1
CMC	0,8
Schaumunterdrücker	
Aufhellerl	-
Aufheller2	0,2
Aufheller3	-
Feuchtigkeit, Sulfat und Sonstiges	6,6
	100

mit den Bedeutungen

LAS =	lineares C_{12} Alkylbenzolsulfonat
AS =	Natriumalkylsulfat
TAS =	Natrium-Talgalkohol-sulfat
45E7 =	C_{14-15} primärer Alkohol kondensiert mit einem Durchschnitt von 7 Mol Ethylenoxid
25E3 =	C_{12-15} primärer Alkohol kondensiert mit einem Durchschnitt von 3 Mol Ethylenoxid
PC3 =	Percarbonat
PB1 =	Perborat-Monohydrat
PB4 =	Perborat-Tetrahydrat
TAED =	Tetraacetylethylendiamin
PVP =	Polyvinylpyrrolidon
PVNO =	Polyvinylpyridin-N-oxid
PVPVI =	Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylimidazol-Copolymer
MnPC =	Mangan-Phtalocyanintetrasulfonat
EDTMP =	Ethylendiamin-tetramethylen-phosphonat
CMC =	Carboxymethylcellulose



Aufheller1: R = Diethanolamino und R_2 = SO_3Na
Aufheller2: R = Morpholino und R_2 = SO_3Na
Aufheller3: R = Anilino, R_2 = SO_3Na oder H.

[0008] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte unter Einsatz eines derartigen Mittels oder dessen sämtlichen Einzelkomponenten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.

[0009] Eine Modifikation eines derartigen Verfahrens besteht in einem Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.

[0010] Vorzugsweise werden in diesen Verfahren die Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Aktivsauerstoff in der Waschflotte über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere von 10 Minuten bis 70 Minuten aufrechterhalten. Dabei kann die Wirkung des Aktivsauerstoffs durch die in-situ-Bildung von Peroxocarbonsäure in der Waschflotte aus Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Bleichaktivator verstärkt werden. Vorzugsweise werden die genannten Verfahren so durchgeführt, daß die Waschflotte eine Temperatur von bis zu 60 °C, insbesondere im Bereich von 30 °C bis 60 °C aufweist. Bevorzugt ist die Verwendung erfindungsgemäßer Mittel in derartigen Verfahren, doch können die Komponenten auch einzeln in die vorzugsweise in einer Haushaltswaschmaschine befindliche Flotte dosiert werden.

[0011] Farbübertragungsinhibierendes Polyvinylpyrrolidon ist in erfindungsgemäßen Mitteln, die flüssig, pastenförmig oder fest, worunter in nicht abschließender Aufzählung sowohl pulverförmige als auch kompaktierte, extrudierte und tablettierte Mittel verstanden werden sollen, sein können, vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% enthalten. Es weist vorzugsweise eine Molmasse im Bereich von 5 000 bis 4 000 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000 auf. Brauchbar sind sowohl die beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 262 897 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten von 15 000 bis 50 000 wie auch die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/06098 bekannten Polyvinylpyrrolidone mit Molgewichten über 1 000 000, insbesondere von 1 500 000 bis 4 000 000. Gewünschtenfalls können in den Mitteln zusätzlich weitere farbübertragungsinhibierende Substanzen enthalten sein, beispielsweise die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 28 14 287 oder DE 38 03 630 oder den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10281, WO 94/26796, WO 95/03388 und WO 95/03382 bekannten N-Vinylimidazol/N-Vinylpyrrolidon-Copolymere, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 28 14 329 bekannten Polyvinyloxazolidone, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 610 846 bekannten Copolymere auf Basis von Vinylmonomeren und Carbonsäureamiden, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/09194 bekannten pyrrolidongruppenhaltigen Polyester und Polyamide, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/29422 bekannten gepfropften Polyamidoamine und Polyethylenimine, die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 28 254 bekannten Polymere mit Amidgruppen aus sekundären Aminen, die aus der internationalen Patentanmeldung WO 94/02579 oder der europäischen Patentanmeldung EP 135 217 bekannten Polyamin-N-Oxid-Polymere, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 584 738 bekannten Polyvinylalkohole, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 584 709 bekannten Copolymere auf Basis von Acrylamidoalkenylsulfonsäuren, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 bekannten Mangankomplexe, die aus der europäischen Patentanmeldung EP 596 187 bekannten Porphin-, Porphyrin- oder Phthalocyanin-Komplexe und/oder enzymatische Systeme, wie sie zum Beispiel aus den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18687 und WO 91/05839 bekannt sind.

[0012] Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis sind im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten. Zu den in Betracht kommenden Bleichmitteln gehören die in Waschmitteln in der Regel verwendeten Persauerstoffverbindungen wie Wasserstoffperoxid sowie Perborat, das als Tetra- oder Monohydrat vorliegen kann, Percarbonat, Perpyrophosphat und Persilikat, die als Alkalisalze, üblicherweise als Natriumsalze vorliegen. Vorzugsweise wird Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Monohydrat und/oder Alkalipercarbonat eingesetzt.

[0013] Unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltender Bleichaktivator ist in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten. Zu derartigen Bleichaktivatoren gehören die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril, N-acylierte Hydantoine, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 14 67 582 oder DE 43 38 920 bekannt sind, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide, Cyanurate und Lactame, wie die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 95/00626 bekannten N-Acyl-Valerolactame oder die beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen WO 94/27970, WO 94/28103 und WO 94/28105 bekannten N-Acyl-Caprolactame, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Brauchbar sind auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 43 38 922 bekannten Pyroglutaminsäureederivate.

Vorzugsweise wird der Bleichaktivator aus den unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigtkettige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Peroxocarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen abspaltenden Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt. Die Bleichaktivatoren, insbesondere zum Einsatz in festen beziehungsweise pulverförmigen Mitteln, 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 Tetraacetylethylendiamin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es beispielsweise nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 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.

[0014] In den weiteren Inhaltsstoffen der Mittel ist man nicht beschränkt, wobei jedoch, da es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um solche zur Anwendung in Waschverfahren für Buntwäsche handelt, sie vorzugsweise frei von optischen Aufhellern sind.

[0015] Tenside, insbesondere anionische und/oder nichtionische Tenside, sind in den erfindungsgemäßen Mitteln in Mengen von insgesamt 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 12 Gew.-% bis 24 Gew.-%, enthalten, wobei darauf zu achten ist, daß die Menge an nichtionischem Tensid die genannte Obergrenze von 8 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, nicht übersteigt.

[0016] Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden gehören die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von gesättigten oder einbis 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 14 und insbesondere zwischen 6 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 nichtionische Tenside vom sogenannten Alkylpolyglykosid-Typ sind Verbindungen der allgemeinen Formel $(G)_n$-OR^1, in der R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykoseeinheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten. 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^1 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 auch in diesem Fall 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^1=Dodecyl und R^1=Tetradecyl. Nichtionisches Tensid ist in einem erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise in Mengen von 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, insbesondere von 3 Gew.-% bis 7 Gew.-% enthalten.

[0017] Erfindungsgemäße Mittel können stattdessen oder zusätzlich weitere Tenside, vorzugsweise synthetische Aniontenside des Sulfat- oder Sulfonat-Typs, in Mengen von vorzugsweise bis zu 22 Gew.-%, insbesondere von 7 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 Hydroxyalkylsubstituiertes 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 Alkylund 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 Hydroxyalkylsubstituierten Ammoniumbasen hergestellt werden. Derartige Alkyl- und/oder Alkenylsulfate sind in den erfindungsgemäßen

Mitteln vorzugsweise in Mengen von 7 Gew.-% bis 18 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 15 Gew.-% enthalten.

[0018] Zu den einsetzbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören auch die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 1 bis 30, insbesondere 2 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.

[0019] Falls sowohl nichtionisches Tensid wie auch synthetisches Aniontensid enthalten ist, beträgt deren Gewichtsverhältnis im erfindungsgemäßen Mittel vorzugsweise 1:8 bis 1:2, insbesondere 1:6 bis 1:3.

[0020] 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 ungesättigten Seifen, beispielsweise Ölsäureseife zusammengesetzt sind. Vorzugsweise ist Seife in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% enthalten. Insbesondere in flüssigen Mitteln können jedoch auch höhere Seifenmengen von in der Regel bis zu 15 Gew.-% enthalten sein.

[0021] Zu den sonstigen fakultativ in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Inhaltsstoffen gehören oft als "soil-release"-Wirkstoffe bezeichnete schmutzablösevermögende Substanzen. Unter diese sind Copolyester zu rechnen, die Dicarbonsäureeinheiten, Alkylenglykoleinheiten und Polyalkylenglykoleinheiten enthalten und die wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern beim Waschen von Textilien aus diesem Material besonders wirksam sind, aber auch bei Geweben aus anderem Material die erwünschte Wirkung zeigen können. 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-PolyoxyethylenglykolCopolymeren. Die deutsche Offenlegungsschrift DT 22 00 911 betrifft Waschmittel, die Niotensid 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. Aus dem europäischen Patent EP 185 427 sind Methyl- oder Ethylgruppen-endverschlossene Polyester mit Ethylen- und/oder Propylenterephthalat- und Polyethylenoxid-terephthalat-Einheiten und Waschmitel, 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. Derartige soil-release-Polyester sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,25 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 1,5 Gew.-% enthalten.

[0022] Zu den weiteren möglichen Inhaltsstoffen erfindungsgemäßer Mittel gehören wasserlösliche und/oder wasserunlösliche Builder, insbesondere ausgewählt aus Alkalialumosilikat, kristallinem oder amorphem Alkalisilikat, monomerem Polycarboxylat, polymerem Polycarboxylat und deren Mischungen. Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise 20 Gew.-% bis 45 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-)carbon-säuren, 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. 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. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. In derartige Polymere kann als Monomer auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure eingehen, 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 Polymere enthalten dann 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.-% Methal-

lylsulfonsäure 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 derartiger dritter Monomere werden vermutlich Sollbruchstellen in dem Polymer eingebaut, die für eine 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 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200000, vorzugsweise zwischen 200 und 50000 und insbesondere zwischen 3000 und 10000 auf. Alle genannten Polycarbonsäuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, verwendet und können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden.

[0023] Derartige organische Buildersubstanzen sind vorzugsweise in Mengen bis zu 15 Gew.-%, insbesondere bis zu 12 Gew.-% und besonders bevorzugt von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% enthalten. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, Mitteln eingesetzt.

[0024] Als anorganische Buildermaterialien werden insbesondere wasserunlösliche, wasserdispergierbare, kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Alkalialumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, Zeolith P und gegebenenfalls Zeolith X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg Ca0 pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teilsubstitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline oder amorphe Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch miteinander vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,1 bis 1:12 auf. 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(R) im Handel erhältlich. 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. Als kristalline Silikate 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 β- als auch δ -Natriumdisilikate ($Na_2Si_2O_5\cdot yH_2O$) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, 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 EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von erfindungsgemäßen Waschmitteln, welche ein erfindungsgemäßes Polymer enthalten, eingesetzt. Der Gehalt an Alkalisilikaten beträgt, insbesondere bei festen erfindungsgemäßen Mitteln, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% und insbesondere 7 Gew.-% bis 20 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt der Gehalt an Alkalisilikat vorzugsweise 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und insbesondere 7 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, beträgt dann vorzugsweise 1:2 bis 2:1.

[0025] Zusätzlich können die Mittel weitere in Waschmitteln übliche Bestandteile enthalten. Zu diesen fakultativen Bestandteilen gehören insbesondere Enzyme, Enzymstabilisatoren, Komplexbildner für Schwermetalle, beispielsweise Aminopolycarbonsäuren, Aminohydroxypolycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren und/oder Aminopolyphosphonsäuren, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Celluloseether, Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane oder Paraffine, und Lösungsmittel sowie Farb- und Duftstoffe.

[0026] Lösungsmittel, die insbesondere in flüssigen erfindungsgemäßen Mitteln 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.

[0027] Als gegebenenfalls enthaltene Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen,

Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Betracht. Vorzugsweise werden aus Pilzen oder Bakterienstämmen gewonnene enzymatische Wirkstoffe eingesetzt. Sie können in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen werden. Proteasen sind im Handel beispielsweise unter den Namen BLAP(R), Savinase(R), Esperase(R), Maxatase(R), Optimase(R), Alcalase(R), Durazym(R) oder Maxapem(R) erhältlich. Die einsetzbare Lipase kann zum Beispiel aus Humicola lanuginosa, aus Pseudomonas-Arten, aus Fusarium-Arten, aus Rhizopus-Arten oder aus Aspergillus-Arten gewonnen werden. Geeignete Lipasen sind beispielsweise unter den Namen Lipolase(R), Lipozym(R), Lipomax(R), Amano(R)-Lipase, Toyo-Jozo(R)-Lipase, Meito(R)-Lipase und Diosynth(R)-Lipase im Handel erhältlich. Geeignete Amylasen sind beispielsweise unter den Namen Maxamyl(R), Duramyl(R) und Termamyl(R) 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 bekannt. Handelsübliche Cellulasen sind Celluzyme(R) und Carezyme(R) der Firma Novo Nordisk sowie KAC(R) der Firma Kao.

[0028] 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 bzw. Alkaliborate, Borsäure-Carbonsäure-Kombinationen, wie beispielsweise aus der europäischen Patentanmeldung EP 451 924 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.

[0029] 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.

[0030] Ferner kann ein erfindungsgemäßes Mittel 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.

[0031] Die Herstellung flüssiger erfindungsgemäßer Mittel bereitet keinerlei Probleme und kann durch einfaches Vermischen ihrer Inhaltsstoffe erfolgen.

[0032] Die Herstellung teilchenförmiger erfindungsgemäßer Mittel kann in einfachster Weise durch Vermischen der Einzelpartikel in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer erfolgen, wobei fakultative sonstige pulverförmige Bestandteile und gewünschtenfalls auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile, zu denen insbesondere nichtionische Tenside, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, durch Aufsprühen zugemischt werden können. Es ist bevorzugt, die thermisch belastbaren Komponenten in im Prinzip bekannter Weise durch Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung in ein teilchenförmiges Produkt zu überführen und dieses gegebenenfalls mit thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen insbesondere die Bleichmittel zu rechnen sind, zu vermischen. Auch der Einsatz bekannter Extrusions- und/oder Garnulationsverfahren ist zur Herstellung von erfindungsgemäßen teilchenförmigen Mitteln oder deren Teilprodukten möglich.

[0033] Erfindungsgemäße granulare Waschmittel mit hohem Schüttgewicht können vorzugsweise gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 hergestellt werden. Dabei handelt es sich um das strangförmige Verpressen eines homogenen Vorgemisches aus Waschmittelinhaltsstoffen über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät, was zu weitgehend einheitlich kugelförmigen Produkten führt. Man erhält durch den verdichtenden Extrusionsschritt granulare Partikel mit Schüttgewichten von in der Regel 700 g/l bis 1050 g/l. Diese können komplette Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittel sein oder Bestandteile derartiger Mittel, die durch Zumischen üblicherweise nicht co-extrudierbarer weiterer Komponenten, beispielsweise fester oder in fester Form konfektionierter Schaumregulatoren oder Enzyme, komplettiert werden.

Beispiele

[0034] Ein pulverförmiges Waschmittel (**BW**) der in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurde allein und nach Zusatz von 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon mit einer mittleren molaren Masse von ca. 40 000 (**V1**), 8 Gew.-% Perboratmonohydrat und 2 Gew.-% TAED (**V2**), 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 8 Gew.-% Perboratmonohydrat (**V3**) sowie 1,2 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 8 Gew.-% Perboratmonohydrat und 2 Gew.-% TAED (**M1**) auf das Vermögen zur Verhinderung des "Anblutens" (Übertragung von Textilfarbe von gefärbtem Textil auf weißes Textil bei der gemeinsamen Wäsche) getestet. Dazu wurde jeweils weißes Baumwollgewebe zusammen mit dem in den Tabellen 2 und 3 angegebenen gefärbten Baumwolltextil (jeweils ladenneue, zuvor ungewaschene Textilien) gewaschen und nach Trocknen die Farbtonänderung (dE) des weißen Gewebes gemessen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Wäschen bei 40 °C, in Tabelle 3 die der Wäsche bei 60 °C angegeben.

Tabelle 1:

Zusammensetzung [Gew.-%]	
	BW
Na-Dodecylbenzolsulfonat	13
Niotensid[a)]	1
Niotensid[b)]	5
Seife	2
Zitronensäure	3
polymeres Polycarboxylat	4
Zeolith Na-A	38
Natriumsilikat	1
Natriumcarbonat	13
Wasser und Natriumsulfat	auf 100
a) 5-fach ethoxylierter $C_{16/18}$-Fettalkohol b) 7-fach ethoxylierter $C_{12/18}$-Fettalkohol	

Tabelle 2:

Anbluten [dE] nach Wäsche bei 40 °C					
gefärbtes Textil	**BW**	**V1**	**V2**	**V3**	**M1**
Jeanshose, dunkelbraun	16,1	14,4	16,2	13,7	12,6
Jeanshose, brombeer	12,6	5,7	12,8	4,6	4,3
Cordhose, rot	7,1	4,7	6,9	5,5	4,8

Tabelle 3:

Anbluten [dE] nach Wäsche bei 60 °C					
gefärbtes Textil	**BW**	**V1**	**V2**	**V3**	**M1**
Sweatshirt, dunkelgrün	13,5	14,8	14,9	13,1	11,9
Jeanshose, brombeer	21,1	9,6	22,7	9,4	9,4
Badetuch, blau	37,8	17,3	18,3	16,5	15,3

Man erkennt, daß das erfindungsgemäße Mittel (**M1**) eine signifikant bessere Farbübertragungsinhibierungsleistung aufweist als die Mittel, welche die Kombination aus Bleichmittel, Bleichaktivator und Polyvinylpyrrolidon nicht enthalten.

Patentansprüche

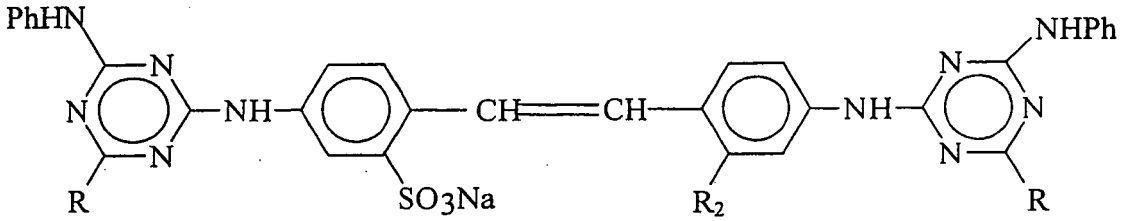
1. Farbübertragungsinhibierendes Waschmittel, enthaltend Tensid, Polyvinylpyrrolidon, Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure abspaltenden Bleichaktivator, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 8 Gew-% bis 30 Gew-% Tensid, darunter nichtionisches Tensid in Mengen bis zu 8 Gew.-%, enthält und das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 5 liegt, wobei es nicht die folgende Zusammensetzung aufweist:

LAS	-
C_{45} AS	7
C_{24} AS	-
TAS	-
45E7	7
25E3	-
Glucamid	-
Zeolith MAP	38
Na SKS-6	5
Citrat	10
Carbonat	7
Silikat (Verhältnis 2,0)	-
PC3	14
PB1	-
PB4	-
TAED	2,5
Protease (Alcalase®)	2,0
Amylase (Termamyl®)	0,4
Lipase (Lipolase®)	0,4
PVP	1,0
PVNO	-
PVPVI	-
MnPC	-
EDTMP	0,1
CMC	0,8
Schaumunterdrücker	
Aufheller1	-
Aufheller2	0,2
Aufheller3	-
Feuchtigkeit, Sulfat und Sonstiges	6,6
	100

mit den Bedeutungen

LAS = lineares C_{12} Alkylbenzolsulfonat
AS = Natriumalkylsulfat
TAS = Natrium-Talgalkohol-sulfat
45E7 = $C_{14\text{-}15}$ primärer Alkohol kondensiert mit einem Durchschnitt von 7 Mol Ethylenoxid
25E3 = $C_{12\text{-}15}$ primärer Alkohol kondensiert mit einem Durchschnitt von 3 Mol Ethylenoxid
PC3 = Percarbonat
PB1 = Perborat-Monohydrat
PB4 = Perborat-Tetrahydrat
TAED = Tetraacetylethylendiamin
PVP = Polyvinylpyrrolidon
PVNO = Polyvinylpyridin-N-oxid
PVPVI = Polyvinylpyrrolidon-Polyvinylimidazol-Copolymer

MnPC = Mangan-Phtalocyanintetrasulfonat
EDTMP = Ethylendiamin-tetramethylen-phosphonat
CMC = Carboxymethylcellulose



Aufheller1: R = Diethanolamino und R_2 = SO_3Na
Aufheller2: R = Morpholino und R_2 = SO_3Na
Aufheller3: R = Anilino, R_2 = SO_3Na oder H

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von Bleichaktivator zu Polyvinylpyrrolidon unter 4 und insbesondere im Bereich von 0,5 bis 3,5 beträgt.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon enthält.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Polyvinylpyrrolidon eine Molmasse im Bereich von 5 000 bis 4 000 000, insbesondere im Bereich von 10 000 bis 100 000 aufweist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 6 Gew.-% bis 15 Gew.-% Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis aus Wasserstoffperoxid, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkalipercarbonat und deren Mischungen ausgewählt wird.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** es 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 7 Gew.-% Bleichaktivator enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Bleichaktivator aus den unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigtkettige aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Peroxocarbonsäure mit 2 bis 12 C-Atomen abspaltenden Verbindungen und deren Gemischen ausgewählt wird.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** es frei von optischem Aufheller ist.

10. Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte unter Einsatz eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder dessen sämtlichen Einzelkomponenten in den genannten Gewichtsverhältnissen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.

11. Verfahren zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche, allein oder in Kombination mit weißer Wäsche, in wäßriger, tensidhaltiger Flotte unter Einsatz eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 oder dessen sämtlichen Einzelkomponenten in den genannten Gewichtsverhältnissen, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschflotte zumindest zeitweise eine Konzentration an Polyvinylpyrrolidon im Bereich von 0,01 g/l bis 1 g/l, insbesondere von 0,05 g/l bis 0,2 g/l, und eine Konzentration an Aktivsauerstoff im Bereich von 0,01 g/l bis 0,2 g/l, insbesondere von 0,03 g/l bis 0,15 g/l aufweist.

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentrationen an Polyvinylpyrrolidon und Aktivsauerstoff über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 90 Minuten, insbesondere von 10 Minuten bis 70 Minuten aufrechterhalten werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Wirkung des Aktivsauerstoffs durch die in-situ-Bildung von Peroxocarbonsäure in der Waschflotte aus Bleichmittel auf Aktivsauerstoffbasis und Bleichaktivator verstärkt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Waschflotte eine Temperatur von bis zu 60 °C, insbesondere im Bereich von 30 °C bis 60 °C aufweist.

15. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 in einem Verfahren zum Waschen von farbiger Wäsche oder zur Verhinderung von Farbtonänderungen und zur Inhibierung der Farbübertragung auf weiße oder andersfarbige Wäsche beim Waschen von farbiger Wäsche.

Claims

1. Colour-transfer-inhibiting laundry detergent, comprising surfactant, polyvinyl pyrrolidone, bleaching agent that is based on active oxygen and bleach activator that yields peroxycarboxylic acid under perhydrolysis conditions, **characterized in that** it contains 8 wt.% to 30 wt.% surfactant, including non-ionic surfactant in amounts of up to 8 wt.%, and the ratio by weight of bleach activator to polyvinyl pyrrolidone is under 5, wherein it does not have the following composition:

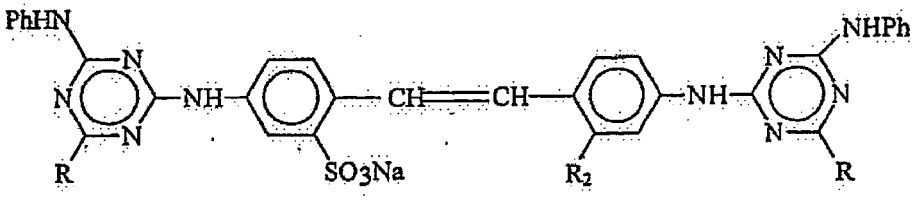
LAS	-
C_{45} AS	7
C_{24} AS	-
TAS	-
45E7	7
25E3	-
Glucamide	-
Zeolite MAP	38
Na SKS-6	5
Citrate	10
Carbonate	7
Silicate (ratio 2.0)	-
PC3	14
PB1	-
PB4	-
TAED	2.5
Protease (Alcalase®)	2.0
Amylase (Termamyl®)	0.4
Lipase (Lipolase®)	0.4
PVP	1.0
PVNO	-
PVPVI	-
MnPC	-
EDTMP	0.1
CMC	0.8
Foam suppressor	
Optical brightener 1	-
Optical brightener 2	0.2
Optical brightener 3	-
Moisture, sulfate and various	6.6

(continued)

100

with the meanings

LAS linear C_{12} alkylbenzene sulfonate
AS sodium alkyl sulfate
TAS sodium tallow alcohol sulfate
45E7 C_{14-15} primary alcohol condensed with an average of 7 moles ethylene oxide
25E3 C_{12-15} primary alcohol condensed with an average of 3 moles ethylene oxide
PC3 percarbonate
PB1 perborate monohydrate
PB4 perborate tetrahydrate
TAED tetraacetyl ethylenediamine
PVP polyvinyl pyrrolidone
PVNO polyvinyl pyridine-N oxide
PVPVI polyvinyl pyrrolidone-polyvinyl imidazole copolymer
MnPC manganese phthalocyanine tetrasulfonate
EDTMP ethylenediamine tetramethylene phosphonate
CMC carboxymethyl cellulose



Optical brightener 1: R = diethanolamino and $R_2 = SO_3Na$
Optical brightener 2: R = morpholino and $R_2 = SO_3Na$
Optical brightener 3: R = anilino, $R_2 = SO_3Na$ or H

2. A detergent as claimed in claim 1, **characterized in that** the ratio by weight of bleach activator to polyvinyl pyrrolidone is under 4:1 and, more particularly, is in the range from 0.5 to 3.5:1.

3. A detergent as claimed in claim 1 or 2, **characterized in that** it contains 0.1% by weight to 5% by weight and more particularly 0.4% by weight to 2.5% by weight of polyvinyl pyrrolidone.

4. A detergent as claimed in any of claims 1 to 3, **characterized in that** the polyvinyl pyrrolidone has a molecular weight of 5,000 to 4,000,000 and more particularly in the range from 10,000 to 100,000.

5. A detergent as claimed in any of claims 1 to 4, **characterized in that** it contains 5% by weight to 25% by weight and more particularly 6% by weight to 15% by weight of bleaching agent based on active oxygen.

6. A detergent as claimed in any of claims 1 to 5, **characterized in that** the bleaching agent based on active oxygen is selected from hydrogen peroxide, alkali metal perborate monohydrate, alkali metal percarbonate and mixtures thereof.

7. A detergent as claimed in any of claims 2 to 6, **characterized in that** it contains 0.5% by weight to 10% by weight and more particularly 1% by weight to 7% by weight of bleach activator.

8. A detergent as claimed in any of claims 2 to 7, **characterized in that** the bleach activator is selected from the compounds which yield linear or branched, aliphatic, cycloaliphatic or aromatic C_{2-12} peroxocarboxylic acid under perhydrolysis conditions and mixtures thereof.

9. A detergent as claimed in any of claims 1 to 8, **characterized in that** it is free from optical brightener.

10. A process for washing coloured laundry on its own or in combination with white laundry in a water-based surfactant-containing wash liquor using the detergent claimed in any of claims 1 to 9 or all its individual components in the ratios by weight mentioned, **characterized in that** the wash liquor at least periodically has a polyvinyl pyrrolidone concentration of from 0.01 g/l to 1 g/l and more particularly from 0.05 to 0.2 g/l and an active oxygen concentration of from 0.01 g/l to 0.2 g/l and more particularly from 0.03 g/l to 0.15 g/l.

11. A process for preventing changes of colour and for inhibiting the transfer of dyes to white or differently coloured laundry in the washing of coloured laundry on its own or in combination with white laundry in a water-based surfactant-containing wash liquor using the detergent claimed in any of claims 1 to 9 or all its individual components in the ratios by weight mentioned, **characterized in that** the wash liquor at least periodically has a polyvinyl pyrrolidone concentration of from 0.01 g/l to 1 g/l and more particularly from 0.05 to 0.2 g/l and an active oxygen concentration of from 0.01 g/l to 0.2 g/l and more particularly from 0.03 g/l to 0.15 g/l.

12. A process as claimed in claim 10 or 11, **characterized in that** the concentrations of polyvinyl pyrrolidone and active oxygen are maintained for 5 minutes to 90 minutes and more particularly for 10 minutes to 70 minutes.

13. A process as claimed in any of claims 10 to 12, **characterized in that** the effect of the active oxygen is strengthened by the in situ formation in the wash liquor of peroxocarboxylic acid from bleaching agent based on active oxygen and bleach activator.

14. A process as claimed in any of claims 10 to 13, **characterized in that** the wash liquor has a temperature of up to 60°C and more particularly in the range from 30°C to 60°C.

15. The use of the detergent claimed in any of claims 1 to 9 in a process for washing coloured laundry or for preventing changes of colour and for inhibiting the transfer of dyes to white or differently coloured laundry in the washing of coloured laundry.

Revendications

1. Produit détergent inhibant le transfert de couleurs, contenant un agent tensioactif, de la polyvinylpyrrolidone, un agent de blanchiment à base d'oxygène actif et un activateur du blanchiment dégageant de l'acide peroxycarboxylique dans des conditions de perhydrolyse, **caractérisé en ce qu'**il contient de 8 % en poids à 30 % en poids d'agent tensioactif, dont de l'agent tensioactif non ionique en des quantités jusqu'à 8 % en poids, et le rapport pondéral de l'activateur de blanchiment à la polyvinylpyrrolidone se situe en dessous de 5, ledit produit détergent ne présentant pas la composition suivante :

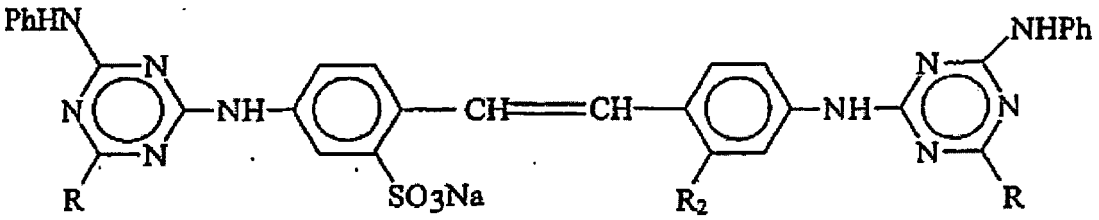
LAS	-
C_{45} AS	7
C_{24} AS	-
TAS	-
45E7	7
25E3	-
Glucamide	-
Zéolithe MAP	38
Na SKS-6	5
Citrate	10
Carbonate	7
Silicate (dans le rapport 2,0)	-
PC3	14
PB1	-
PB4	-
TAED	2,5
Protéase (Alcalase®)	2,0

(suite)

Amylase (Termamyl®)	0,4
Lipase (lipolyse®)	0,4
PVP	1,0
PVNO	-
PVPVI	-
MnPC	-
EDTMP	0,1
CMC	0,8
Agent antimousse	
Eclaircissant optique 1	-
Eclaircissant optique 2	0,2
Eclaircissant optique 3	-
Humidité, sulfates et analogues	6,6
	100

avec les significations suivantes

LAS alkyl(en C_{12})benzènesulfonate linéaire
AS alkylsulfate de sodium
TAS alcool de suif-sulfate de sodium
45E7 alcool primaire en C_{14}-C_{15} condensé avec une moyenne de 7 mol d'oxyde d'éthylène
25E3 alcool primaire en C_{12}-C_{15} condensé avec une moyenne de 3 mol d'oxyde d'éthylène
PC3 percarbonate
PB 1 perborate monohydraté
PB4 perborate tétrahydraté
TAED tétra-acétyléthylènediamine
PVP polyvinylpyrrolidone
PVNO N-oxyde de polyvinylpyridine
PVPVI copolymère de polyvinylpyrrolidone- polyvinylimidazole
MnPC phtalocyaninetétrasulfonate de manganèse
EDTMP éthylènediamine-tétraméthylène-phosphonate
CMC carboxyméthylcellulose



Eclaircissant optique 1 : R = un groupe diéthanolamino et R_2 = un groupe SO_3Na
Eclaircissant optique 2 : R = un groupe morpholino et R_2 = un groupe SO_3Na
Eclaircissant optique 3 : R = un groupe anilino, R_2 = un groupe SO_3Na ou un atome d'hydrogène.

2. Produit selon la revendication 1,
caractérisé en ce que
le rapport pondéral de l'activateur de blanchiment à la polyvinyl pyrrolidone est inférieur à 4 et est en particulier compris entre 0,5 et 3,5.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2,

caractérisé en ce qu'
il contient de 0,1 % en poids à 5 % en poids, en particulier de 0,4 % en poids à 2,5 % en poids de polyvinylpyrrolidone.

4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,
caractérisé en ce que
la polyvinylpyrrolidone présente une masse molaire entre 5000 et 4 millions, en particulier entre 10 000 et 100 000.

5. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
caractérisé en ce qu'
il contient de 5 % en poids à 25 % en poids, en particulier de 6 % à 15 % en poids d'agent de blanchiment à base d'oxygène actif.

6. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,
caractérisé en ce que
l'agent de blanchiment à base d'oxygène actif est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, un perborate de métal alcalin monohydraté, un perborate de métal alcalin et leurs mélanges.

7. Produit selon l'une quelconque des revendications 2 à 6,
caractérisé en ce qu'
il contient de 0,5 % en poids à 10 % en poids, en particulier de 1 % en poids à 7 % en poids d'activateur de blanchiment.

8. Produit selon l'une quelconque des revendications 2 à 7,
caractérisé en ce que
l'activateur de blanchiment est choisi parmi les composés et leurs mélanges dégageant dans les conditions de la perhydrolyse, des acides peroxocarboxyliques, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, linéaires ou à chaîne ramifiée, ayant de 2 à 12 atomes de C.

9. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 8,
caractérisé en ce qu'
il est dépourvu d'éclaircissants optiques.

10. Procédé de lavage de lessive colorée, seul ou en combinaison avec de la lessive blanche, dans un bain aqueux contenant un agent tensioactif, avec utilisation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 9 ou l'ensemble de leurs divers composants dans les rapports pondéraux mentionnés,
caractérisé en ce que
le bain de lavage présente au moins temporairement une concentration en polyvinylpyrrolidone comprise entre 0,01 g/l et 1 g/l, en particulier entre 0,05 g/l et 0,2 g/l, et une concentration d'oxygène actif comprise entre 0,01 g/l et 0,2 g/l, en particulier entre 0,03 g/l et 0,15 g/l.

11. Procédé d'inhibition des modifications de nuances de couleur et d'inhibition du transfert de couleurs sur la lessive blanche ou d'une autre couleur lors du lavage d'une lessive colorée, selon une combinaison avec une lessive blanche, dans un bain aqueux contenant un agent tensioactif avec utilisation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 9 ou de l'ensemble de ses divers composants dans les rapports pondéraux mentionnés,
caractérisé en ce que
le bain de lavage présente au moins temporairement une concentration en polyvinylpyrrolidone comprise entre 0,01 g/l et 1 g/l, et en particulier entre 0,05 g/l et 0,2 g/l, et une concentration en oxygène actif comprise entre 0,01 g/l et 0,2 g/l, en particulier entre 0,03 g/l et 0,15 g/l.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11,
caractérisé en ce que
la concentration en polyvinyl pyrrolidone et en oxygène actif est maintenue pendant un intervalle de 5 minutes à 90 minutes, en particulier de 10 minutes à 70 minutes.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 12,
caractérisé en ce que
l'action de l'oxygène actif est renforcée par la formation in situ d'acide peroxocarboxylique dans le bain de lavage constitué d'agents de blanchiments à base d'oxygène actif et d'activateur de blanchiment.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 13,
caractérisé en ce que
le bain de lavage présente une température allant jusqu'à 60°C, en particulier comprise entre 30 et 60°C.

15. Utilisation d'un produit selon l'une des revendications 1 à 9,
dans un procédé de lavage de lessive colorée, ou d'inhibition des modifications de nuances de couleur ou d'inhibition du transfert de couleur sur la lessive blanche ou d'une autre couleur lors du lavage d'une lessive colorée.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0628624 A1 **[0004]**
- EP 0653480 A1 **[0004]**
- EP 0508034 A1 **[0005]**
- EP 0717103 A2 **[0005]**
- DE 4312648 **[0005]**
- EP 262897 A **[0011]**
- WO 9506098 A **[0011]**
- DE 2814287 **[0011]**
- DE 3803630 **[0011]**
- WO 9410281 A **[0011]**
- WO 9426796 A **[0011]**
- WO 9503388 A **[0011]**
- WO 9503382 A **[0011]**
- DE 2814329 **[0011]**
- EP 610846 A **[0011]**
- WO 9509194 A **[0011]**
- WO 9429422 A **[0011]**
- DE 4328254 **[0011]**
- WO 9402579 A **[0011]**
- EP 135217 A **[0011]**
- EP 584738 A **[0011]**
- EP 584709 A **[0011]**
- EP 630964 A **[0011]**
- EP 596187 A **[0011]**
- WO 9218687 A **[0011]**
- WO 9105839 A **[0011]**
- DE 1467582 **[0013]**
- DE 4338920 **[0013]**
- WO 9500626 A **[0013]**
- WO 9427970 A **[0013]**
- WO 9428103 A **[0013]**
- WO 9428105 A **[0013]**
- DE 4338922 **[0013]**
- EP 037026 A **[0013]**
- DE 255884 **[0013]**
- WO 9013533 A **[0016]**
- US 1985424 A **[0016]**
- US 2016962 A **[0016]**
- US 2703798 A **[0016]**
- WO 9206984 A **[0016]**
- DE 1617141 **[0021]**
- DE 2200911 **[0021]**
- DE 2253063 **[0021]**
- EP 185427 A **[0021]**
- EP 241984 A **[0021]**
- WO 9316110 A **[0022]**
- DE 4221381 **[0022]**
- DE 4300772 **[0022]**
- DE 2412837 **[0024]**
- EP 0425427 A **[0024]**
- EP 0164514 A **[0024]**
- EP 0548599 A **[0024]**
- EP 0502325 A **[0024]**
- EP 0452428 A **[0024]**
- EP 0436835 A **[0024]**
- EP 0164552 A **[0024]**
- EP 0293753 A **[0024]**
- DE 3117250 **[0027]**
- DE 3207825 **[0027]**
- DE 3207847 **[0027]**
- DE 3322950 **[0027]**
- EP 265832 A **[0027]**
- EP 269977 A **[0027]**
- EP 270974 A **[0027]**
- EP 273125 A **[0027]**
- EP 339550 A **[0027]**
- EP 376705 A **[0028]**
- EP 378261 A **[0028]**
- EP 451924 A **[0028]**
- WO 9311215 A **[0028]**
- EP 511456 A **[0028]**
- EP 583536 A **[0028]**
- EP 28865 A **[0028]**
- EP 378262 A **[0028]**
- EP 080748 A **[0028]**
- EP 080223 A **[0028]**
- DE 3436194 **[0029]**
- EP 262588 A **[0029]**
- EP 301414 A **[0029]**
- EP 309931 A **[0029]**
- EP 150386 A **[0029]**
- WO 9102047 A **[0033]**