



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 445 301 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**11.08.2004 Patentblatt 2004/33**

(51) Int Cl.7: **C11D 1/65, C11D 1/86**  
// C11D1:62, C11D1:14,  
C11D1:72

(21) Anmeldenummer: **04001425.0**

(22) Anmeldetag: **23.01.2004**

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

- **Reploeg, Ulrike**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**
- **Skrypzak, Werner, dr.**  
**65719 Hofheim (DE)**
- **Miller, Dennis, Dr.**  
**65779 Kelkheim (DE)**

(30) Priorität: **28.01.2003 DE 10303130**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(74) Vertreter: **Paczkowski, Marcus, Dr. et al**  
**Clariant Service GmbH**  
**Patente, Marken, Lizenzen**  
**Am Unisys-Park 1**  
**65843 Sulzbach (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Himmrich, Johannes, Dr.**  
**65817 Eppstein (DE)**

(54) **Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen**

(57) Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen werden beansprucht, die im wesentlichen 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% anionisches Tensid 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Builder, 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% Elektrolyten und

0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz enthalten, wobei das Gew.-%-Verhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz 50:1 bis 2:1 beträgt.

**EP 1 445 301 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Flüssigwaschmittel in disperser Form auf wässriger Basis, enthaltend Tenside, quaternäres Alkyldimethylhydroxyethyl-ammoniumsalz und/oder Alkylmethylbishydroxyethylammoniumsalz, einen oder mehrere Elektrolyte und einen oder mehrere Builder.

Durch Zusatz von Hydroxyethyl-Quats zu einer wässrigen Lösung aus Tensiden, Elektrolyten und Builder wird eine sehr stabile Dispersion mit gutem Waschvermögen und günstigem Viskositätsverhalten erhalten.

**[0002]** Flüssige Waschmittel haben gegenüber festen, pulverförmigen oder teilchenförmigen Produkten einige anwendungstechnische Vorteile. Sie lassen sich leicht abmessen, lösen sich schnell im Waschwasser und können in konzentrierten Lösungen oder Dispersionen auf verschmutzte Stellen der zu waschenden Textilien aufgebracht werden. Darüber hinaus kann man in flüssige Waschmittelformulierungen Substanzen einbauen, die sich bei Trocknungsvorgängen zersetzen würden und für feste Mittel nicht geeignet sind.

In klaren Flüssigwaschmittel-Formulierungen können infolge begrenzter Löslichkeit nur begrenzte Mengen löslicher Inhaltsstoffe, z.B. Builder und Tenside, eingearbeitet werden und dementsprechend muss im Waschgang höher dosiert werden, um auch bei hohen Wasserhärten und entsprechender partieller Inaktivierung der anionischen Tenside eine gute Waschleistung sicherzustellen.

In Flüssigwaschmittel-Dispersionen können sehr viel größere Mengen an Inhaltsstoffen eingesetzt werden und damit kann eine Verminderung der Dosierung pro Waschgang erzielt werden. Zudem erlauben Flüssigwaschmittel-Dispersionen die Verwendung von nur schlecht wasserlöslichen Inhaltsstoffen. Des Weiteren haben Flüssigwaschmittel-Dispersionen in der Regel deutlich höhere Viskositäten als klare Flüssigwaschmittel-Formulierungen.

Flüssigwaschmittel-Dispersionen tendieren auf der anderen Seite zur Phasentrennung bei längeren Lagerzeiten und größeren Temperaturschwankungen.

**[0003]** So erfahren manche Produkte eine Trennung beim Lagern, andere beim Kühlen und lassen sich nicht leicht wieder dispergieren. In manchen Fällen ändert sich die Viskosität des Produktes, das entweder zu dick und nicht mehr fließfähig wird oder zu wässrig dünn erscheint.

**[0004]** Es stellte sich die Aufgabe, flüssig-disperse Waschmittelformulierungen zu bereiten, die neben einem guten Reinigungsvermögen über lange Zeiträume und auch bei großen Temperaturschwankungen keine Phasentrennung zeigen, ein günstiges rheologisches Verhalten aufweisen und kostengünstig hergestellt werden können.

**[0005]** In EP 170 091 werden disperse Flüssigwaschmittel auf wässriger Basis beansprucht, enthaltend lineares Alkylbenzolsulfonat, Kalium- oder Natriumtripolyphosphat und einen festen Builder. Die Formulierungen zeichnen sich dadurch aus, dass in Gegenwart des Elektrolyten die Löslichkeit des Tensides in Wasser reduziert wird und dieses infolge des Aussalzeffektes dispergiert in der wässrigen Phase vorliegt.

Eigene Untersuchungen zeigen, dass Tenside mit besserer Wasserlöslichkeit im Vergleich zu Alkylbenzolsulfonat, beispielsweise sek. Alkansulfonate, in Gegenwart von Elektrolyten einen geringen Aussalzeffekt zeigen und sich folglich nicht in gleicher Weise als Dispersionen formulieren lassen.

**[0006]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Zusatz geringer Mengen einer quaternären Alkylhydroxyethylammoniumverbindung zu einer wässrigen Mischung, enthaltend anionische Tenside, Builder und gegebenenfalls Elektrolyte, die Phasenstabilität und Löslichkeit von Flüssigwaschmittel-Dispersionen verbessert werden kann.

Neben der verbesserten Lagerstabilität wurde für spezielle Anschmutzungen, insbesondere gegenüber öl- oder fett-haltigen Flecken, eine bessere Waschleistung der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel-Dispersionen gefunden.

**[0007]** Gegenstand der Erfindung sind wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen, die im wesentlichen

5 bis 35, vorzugsweise 5 bis 25, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid

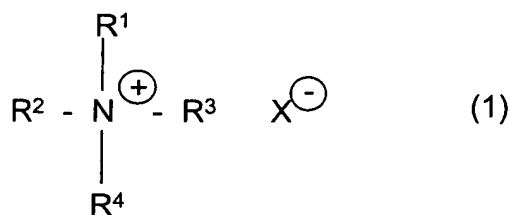
10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Builder,

0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 7, insbesondere 0 bis 4 Gew.-% Elektrolyten und

0,1 bis 10 Gew.-% quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz

enthalten, wobei das Gew.-%-Verhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz 50:1 bis 2:1, vorzugsweise 30:1 bis 2:1, insbesondere 15:1 bis 2:1 beträgt.

**[0008]** Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bevorzugt quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz gemäß der Formel 1



5  
10 wobei R<sup>1</sup> für eine lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 12 bis 14 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für eine Methylgruppe, R<sup>3</sup> für eine Methylgruppe oder eine Gruppe der Formel -A-(OA)<sub>n</sub>-OH steht, wobei A eine -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> - und/oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- Gruppe und n eine Zahl von 0 bis 20 sein kann, R<sup>4</sup> für eine Gruppe der Formel -A-(OA)<sub>n</sub>-OH steht und X ein Anion bedeutet, X ist beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Acetat, Citrat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Polyphosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder ein Anion der Formeln R<sup>6</sup>SO<sub>3</sub>, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub> oder R<sup>6</sup>COO, worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, und R<sup>7</sup> zusätzlich auch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten.

15  
20 **[0009]** Besonders bevorzugt als Verbindung der Formel (1) ist quaternäres C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchlorid oder -methosulfat.

**[0010]** Als anionische Tenside kommen in Betracht vor allem sek. Alkansulfonate, aber auch Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, -carboxylate, -phosphate, -sulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

25  
Sekundäre Alkansulfonate

**[0011]** Sekundäre Alkansulfonate sind Tenside der Formel R-SO<sub>3</sub>M, deren Alkylgruppe R gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt ist und die auch Hydroxylgruppen tragen können, wobei die endständigen Kohlenstoffatome der Alkylkette keine Sulfonatgruppe aufweisen.

30  
Bevorzugt sind sekundäre Alkansulfonate mit linearen Alkylgruppen mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 13 bis 17 Kohlenstoffatomen. Gegenion M kann Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-Alkanol-Ammonium, Calcium-, Magnesiumion oder Mischungen daraus sein. Bevorzugt sind Natriumsalze der sekundären Alkansulfonate.

35  
Alkylestersulfonate

**[0012]** Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO<sub>3</sub> sulfoniert werden. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder Palmölfettsäure.

40  
Alkylsulfate

**[0013]** Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO<sub>3</sub>M, worin R bevorzugt einen C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quatäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> sind dabei bevorzugt für niedrige Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

Alkylethersulfate

**[0014]** Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel RO(A)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M, worin R einen unsubstituierten C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium,

Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(1,0)-sulfat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

**[0015]** Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Olefinulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenoethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO-M<sup>+</sup> worin R ein C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar.

**[0016]** Die erfindungsgemäßen dispersen Flüssigwaschmittel enthalten als weitere Komponente einen oder mehrere Builder.

Als organische und anorganische Builder eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Builder wie Orthophosphate und kondensierte Phosphate, z.B. Pyrophosphate, Triphosphate, Tetraphosphate, Polyphosphate und Metaphosphate, sowie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe sind bevorzugt. Besonders geeignet sind Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Neben Phosphaten und Zeolithen werden auch bevorzugt Schichtsilikate und amorphe Silikate sowie Carbonate und Hydrogencarbonate eingesetzt.

**[0017]** Brauchbare organische Builder sind beispielsweise Citronensäure, Nitriloacetat (NTA) sowie Ethylendiamintetraessigsäure die bevorzugt in Form ihrer Salze eingesetzt werden, und Phospon- und Polyphosphonsäuren. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure, sowie Polyasparaginsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallyl ethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere. Als Phosponate kommen beispielsweise Acetodiphosphonate, Aminotrismethylenphosphonate und Ethylentetramethylenphosphonate in Frage.

**[0018]** Unter "Elektrolyte" werden nicht-grenzenflächenaktive, wasserlösliche, ionische Verbindungen verstanden, die die Löslichkeit oder die Micellkonzentration von Tensiden in der wässrigen Formulierung herabsetzen und einen "Aussalz-Effekt" bewirken. Geeignet sind Alkali- oder Ammoniumchloride, -nitrate, -phosphate, -carbonate, -sulfate, -silikate, -acetate, -citrate oder -polyphosphate. Bevorzugt eingesetzt werden Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumcarbonat, Pentanatriumtriphosphat und Pentakaliumtriphosphat.

**[0019]** Die erfindungsgemäßen dispersen Flüssigwaschmittel können zusätzlich zu den anionischen Tensiden noch nichtionische, amphotäre, aber auch kationische Tenside enthalten.

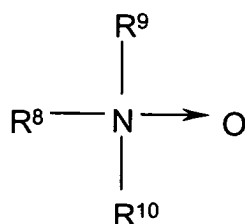
**[0020]** Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

**[0021]** Darüber hinaus kommen erfindungsgemäß auch andere bekannte Typen von nichtionischen Tensiden in Frage, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Fettalkoholen mit 8 bis 22 C-Atomen in der Alkylkette sowie von Alkylphenolen mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer

## EP 1 445 301 A1

hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol oder Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethylendiamin, aber auch Fettsäurepolyhydroxyamide und Fettsäureamidoalkoxylate.

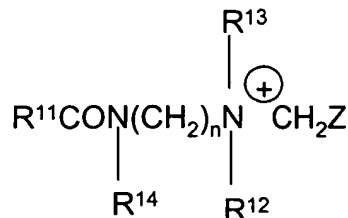
**[0022]** Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide der Formel



eingesetzt werden, worin  $\text{R}^8$  eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome;  $\text{R}^9$  ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon;  $\text{R}^{10}$  ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die  $\text{R}^{10}/\text{R}^9$ -Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

Diese Aminoxide umfassen besonders  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyldimethylaminoxide und  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$ -Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

**[0023]** Beispiele für amphotäre Tenside, die in den Formulierungen der vorliegenden Erfindung Einsatz finden können, sind vor allem solche, die als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und in denen einer der aliphatischen Substituenten zwischen 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine anionische, wasserlösliche Gruppe, wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat enthält. Amphotäre Tenside in diesem Zusammenhang schließen amphotäre Imidazolium-Tenside ein, wie sie in der nachfolgenden Formel dargestellt sind:



worin  $\text{R}^{11}$   $\text{C}_8$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl oder Alkenyl, bevorzugt  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{16}$ ,  $\text{R}^{12}$  Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$ ,  $\text{R}^{13}$  eine Gruppe der Formeln  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$ ,  $\text{R}^{14}$  Wasserstoff oder eine Gruppe der Formeln  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCOOM}$ , Z  $\text{CO}_2\text{M}$  oder  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{M}$  bedeutet, n ist 2 oder 3, bevorzugt 2, M ist Wasserstoff oder ein Kation wie Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammoniak oder Alkanolammonium.

**[0024]** Bevorzugte amphotäre Tenside der obigen Formel sind Monocarboxylate und Dicarboxylate. Beispiele dieser Verbindungen schließen Cocoamphocarboxypropionat, Cocoamidocaboxypropionsäure, Cocoamphocarboxyglycinat (oder auch als Cocoamphodiacetat bezeichnet) und Cocoamphoacetat ein.

**[0025]** Weitere bevorzugte amphotäre Tensid sind Alkyldimethylbetaine, Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest, der linear oder verzweigt sein kann, mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Genagen® vermarktet.

**[0026]** Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäurealkanolaminester-Salze und Dialkylaminopropylaminester-Salze.

Hilfs- und Zusatzstoffe

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel können die für diese Produkte üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe, beispielsweise Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungs-

inhibitoren, Lösungsvermittler, Hydrotrope, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestriermittel, Korrosionsinhibitoren und Antioxidantien enthalten.

**[0028]** Repräsentative Beispiele für Bleichaktivatoren sind etwa N,N,N',N'-Tetraacetylenylendiamin (TAED), Nonanoylcaprolactamphenylsulfonatester (APES), Glucosepentaacetat (GPA), Xylosetetraacetat (TAX), Acyloxybenzolsulfonate (z.B. Nonanoyloxybenzolsulfonat (NOBS), Natrium-4-benzoyloxybenzolsulfonat (SBOBS), Natriumtrimethylhexanoyloxybenzolsulfonat (STHOBS)), Diacetyldioxohexahydrotriazin (DADHT), Tetraacetylglucuril (TAGU), Tetraacetylcyansäure (TACA), Di-N-acetyldimethylglyoxin (ADMG) und 1-Phenyl-3-acetylhydantoin (PAH) und Nitrilotriacetat (NTA), sowie Ammoniumnitrile ("Nitrilquats"), die in Kombination mit einer Wasserstoffperoxidquelle eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Perborat-Monohydrat, Perborat-Tetrahydrat, Percarbonate, Alkalipersulfate, -persilikate und -percitrate, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist, sowie Wasserstoffperoxid-Addukte an Harnstoff oder Aminoxiden. Zusätzlich oder alternativ können Peroxycarbonsäuren, zum Beispiel Dodecandipersäure oder Phthalimidopercarbonsäuren, die gegebenenfalls am Aromaten substituiert sein können, enthalten sein. Der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten, beziehungsweise Metaboraten und Metasilikaten, sowie Magnesiumsalzen wie Magnesiumsulfat kann vorteilhaft sein.

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure und deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Ebenso eignen sich substituierte Diphenylstyryle, z.B. Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls.

Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

**[0029]** Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke und Cellulose sowie deren Derivate, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, z.B. Aldehydstärken.

Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose in Mengen von 0,3 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das fertige Mittel eingesetzt.

**[0030]** Als Farbübertragungsinhibitoren eignen sich Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol. Auch Farbschutzadditive wie z.B. quaternäre Polyaminderivate, kationische Methylolamide oder Formaldehydkondensationsprodukte, können eingesetzt werden.

**[0031]** Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxyate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwaxse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen.

**[0032]** Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden.

Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettige und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1, wobei die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

**[0033]** Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt. Ebenso geeignet sind Copolymere auf Basis von Acryloyldime-

## EP 1 445 301 A1

thyltaurinsäure, wie in EP 10 60142, EP 10 28129, EP 11 16 733 und Hostacerin® AMPS beschrieben.

**[0034]** Als Hydrotrope eignen sich beispielsweise Natriumtoluolsulphonat, Natriumcumolsulphonat, Natriumxylosulphonat, Alkanphosphonsäuren und Alkenyldicarbonsäuren sowie deren Anhydride.

5 **[0035]** Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen und Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 3 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

**[0036]** Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure (EDTMP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) eingesetzt werden.

10 **[0037]** Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Isotiazolinone, Pentandiol oder Sorbinsäure.

**[0038]** Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

15 **[0039]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel kann durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, erfolgen.

**[0040]** Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf einzuschränken. Alle Prozentangaben verstehen sich als Gewichtsprozent.

Beispiele:

20

### 1. Formulierungen I (\* Vergleichsbeispiele)

#### **[0041]**

25

Inhaltsstoffe	Gehalt [%]					
	1*	2*	3	4	5	6
LAS	9	-	-	-	-	-
Alkylsulfat	1	1	1	1	-	-
30 TEA	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
Hostapur SAS	-	9	9	9	9	9
Genapol DU 030	2	2	2	2	2	2
STPP	14	14	14	-	14	14
35 PTPP	-	-	-	14	-	-
Natriumdisilikat	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Praepagen HY	-	-	2,0	1,0	0,8	1,4
KCl	-	-	-	-	2,3	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	2,0
40 Opt. Aufheller	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Enzym (Cellulase)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Viskosität [mPa·s]	2750	-	2200	950	1650	1650
(Brookfield RVT, 20 rpm, 22°C)	(Spdl 3)	-	(Spdl 3)	(Spdl 3)	(Spdl 3)	(Spdl 3)

45

### 2. Lagertest mit Formulierungen I

#### **[0042]**

50

Bedingungen	1*	2*	3	4	5	6
RT, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok	ok	ok
40°C, 28 Tage	zwei Phasen	zwei Phasen	ok	ok	ok	ok
5°C, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok	ok	ok
ok = homogene Dispersion, keine Phasentrennung beobachtbar						

55

## EP 1 445 301 A1

### 3. Waschversuche mit Formulierungen I

#### [0043]

5 Bedingungen: LINITEST  
 Temperatur: 40°C Waschzeit: 30 min Wasserhärte: 12 °d  
 Dosierung: 10 g/l

Testgewebe	Remission (457 nm, UV-Filter) [%]				
	1*	3	4	5	6
Rotwein	51	51	50	51	51
Kaffee	57	58	58	59	59
Tee	43	43	43	-	-
Chlorophyll/Pflanzenöl	43	42	42	41	41
Pigment/Öl	48	49	48	n.d.	n.d.
Hautfett	57	58	58	58	60
Blut/Milch/Tusche	34	34	33	31	32
Kakao	38	39	39	-	-

### 4. Formulierungen II (\* Vergleichsbeispiele)

#### [0044]

Inhaltsstoffe	Gehalt [%]			
	1*	7*	8	9
LAS	9	-	-	-
Alkylsulfat	1	-	-	-
TEA	0,5	-	-	-
Hostapur SAS	-	9	9	9
Genapol UD 030	2	1	1	1
STPP	14	12	12	12
PTPP	-	-	-	-
Natriumdisilikat	0,5	0,5	0,5	0,5
Praepagen HY	-	-	2,1	1,5
KCl	-	-	-	2,0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-
Opt. Aufheller	0,1	0,05	0,05	0,05
Enzym (Cellulase)	0,25	0,25	0,25	0,25
Viskosität [mPa·s] (Brookfield RVT, 20 rpm, 22°C)	2750 (Spdl 3)	-	680 (Spdl 2)	740 (Spdl 2)

### 5. Lagertest mit Formulierungen II

#### [0045]

Bedingungen	1*	7*	8	9
RT, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok
40°C, 28 Tage	zwei Phasen	zwei Phasen	ok	ok
5°C, 28 Tage	ok	zwei Phasen	ok	ok
ok = homogene Dispersion, keine Phasentrennung beobachtbar				

6. Waschversuche mit Formulierungen II

[0046]

5 Bedingungen: LINITEST  
 Temperatur: 40°C Waschzeit: 30 min Wasserhärte: 12 °d  
 Dosierung: 10 g/l

10

Testgewebe	Remissionsdifferenz (457 nm, UV-Filter) [%]			
	1*	7*	8	9
Lippenstift	14	12	20	20

15 [0047] Dieses Beispiel zeigt, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen mit sek. Alkansulfonat und quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz deutliche Vorteile in der Waschleistung an bestimmten Anschmutzungen gegenüber den Vergleichsbeispielen haben.

20 7. Herstellung der Formulierungen im Labor

[0048] In einem Becherglas wird zunächst der optische Aufheller mit dem nichtionischen Tensid Genapol UD 030 mit einem Glasstab angeteigt, dann falls erforderlich Alkylsulfat und TEA zugemischt und anschließend das Hostapur SAS 60 ebenfalls mit einem Glasstab eingerührt (Mischung 1).

25 [0049] In einem zweiten Becherglas wird die benötigte Menge VE-Wasser vorgelegt und unter Rühren mit einem Magnetrührer zunächst 9 % STPP bzw. PTPP gelöst (Mischung 2).

[0050] Die klare Mischung 2 wird anschließend mit einem Glasstab in die Mischung 1 eingerührt, bis sich keine Teilchen der Tensidphase mehr an der Wandung des Becherglases befinden.

30 [0051] Danach wird die resultierende Mischung so lange mit einem Magnetrührer weitergerührt, bis sich eine homogene Dispersion bildet. Dabei wird die restliche Menge STPP bzw. PTPP (3 % bzw. 5 %) und anschließend das Natriumdisilikat zugegeben.

[0052] Nach Korrektur des pH-Wertes auf einen Wert von pH 8.3 wird die erforderliche Menge Praepagen HY und Kaliumsalz eingerührt. Zum Schluss wird die Cellulase untergemischt und eventuell verdampftes VE-Wasser ersetzt.

35 Chemische Bezeichnung der eingesetzten Handelsprodukte

[0053]

40

LAS	lineares C <sub>12/14</sub> -Alkylbenzolsulfonat
Alkylsulfat	C <sub>12/14</sub> -Alkylsulfat
TEA	Triethanolamin
Hostapur SAS	sek. C <sub>13-17</sub> -Alkansulfonat
Genapol DU 030	C <sub>11</sub> -Oxalkoholpolyglykoether, 3EO
STPP	Natriumtripolyphosphat
PTPP	Kaliumtripolyphosphat
45 Praepagen HY	C <sub>12/14</sub> -Alkyldimethylhydroxyethylammoniumchlorid

Patentansprüche

50 1. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen, die im wesentlichen

- 55 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% anionisches Tensid  
 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Builder,  
 0 Gew.-% bis 10 Gew.-% Elektrolyten und  
 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% quaternäres Alkylhydroxyethylammoniumsalz

enthalten, wobei das Gew.-%-Verhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammoniumsalz 50:

## EP 1 445 301 A1

1 bis 2:1 beträgt.

- 5
2. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend sek. Alkansulfonat als anionisches Tensid.
3. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend C<sub>13</sub>-C<sub>17</sub>-sek. Alkansulfonat-Na-Salz als anionisches Tensid.
- 10
4. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyldimethyl-hydroxyethyl-ammonium-chlorid oder -methosulfat als quaternäres Alkylhydroxyethyl-ammonium-salz.
5. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis 25 Gew.-% anionisches Tensid enthalten.
- 15
6. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 5 bis 20 Gew.-% anionisches Tensid enthalten.
7. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 10 bis 40 Gew.-% Builder enthalten.
- 20
8. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 10 bis 30 Gew.-% Builder enthalten.
9. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0 bis 7 Gew.-% Elektrolyt enthalten.
- 25
10. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 0 bis 4 Gew.-% Elektrolyt enthalten.
- 30
11. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammonium-Salz 30:1 bis 2:1 beträgt.
- 35
12. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis anionisches Tensid zu quaternärem Alkylhydroxyethylammonium-Salz 15:1 bis 2:1 beträgt.
- 40
13. Wässrige Flüssigwaschmittel-Dispersionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.
- 45
- 50
- 55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 405 967 A (AMWAY CORP) 2. Januar 1991 (1991-01-02) * Seite 2, Zeilen 19-25 * * Seite 4, Zeile 58 - Seite 5, Zeile 11 * * Beispiele 3(02,03) und 8(02,03) * -----	1-13	C11D1/65 C11D1/86
A	US 6 017 874 A (HORNER THOMAS WILHELM ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25) * Spalte 2, Zeilen 17-26 * * Spalte 4, Zeilen 13-45 * * Beispiel I *	1-13	
A	WO 02/053693 A (UNILEVER) 11. Juli 2002 (2002-07-11) * Seite 3, Zeilen 4-12 * * Ansprüche 1-8; Beispiele *	1-13	
A	GB 2 318 363 A (PROCTER & GAMBLE) 22. April 1998 (1998-04-22) * Ansprüche; Beispiel 8 *	1-13	
A	EP 1 162 254 A (CLARIANT INT LTD) 12. Dezember 2001 (2001-12-12) * Ansprüche 1-7; Beispiel v *	1-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 18. Juni 2004	Prüfer Bertran Nadal, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 04 00 1425

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-06-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0405967	A	02-01-1991	AU	5709090 A	03-01-1991
			EP	0405967 A2	02-01-1991
			JP	3128999 A	31-05-1991
-----					
US 6017874	A	25-01-2000	WO	9712018 A1	03-04-1997
			AU	3824195 A	17-04-1997
			BR	9510648 A	01-06-1999
			EP	0873387 A1	28-10-1998
			JP	11512761 T	02-11-1999
-----					
WO 02053693	A	11-07-2002	BR	0116619 A	23-12-2003
			CA	2431538 A1	11-07-2002
			WO	02053693 A1	11-07-2002
			EP	1346018 A1	24-09-2003
			US	2002155974 A1	24-10-2002
-----					
GB 2318363	A	22-04-1998	AT	266080 T	15-05-2004
			AT	256173 T	15-12-2003
			AT	223956 T	15-09-2002
			AT	213765 T	15-03-2002
			AT	242797 T	15-06-2003
			AT	264902 T	15-05-2004
			AT	230011 T	15-01-2003
			AU	4666897 A	15-05-1998
			AU	4805597 A	15-05-1998
			BR	9710446 A	17-08-1999
			BR	9712360 A	19-06-2001
			BR	9712363 A	31-08-1999
			BR	9712536 A	15-01-2002
			BR	9712537 A	10-09-2002
			BR	9712541 A	24-10-2000
			BR	9712991 A	18-12-2001
			BR	9713260 A	19-06-2001
			BR	9713320 A	25-01-2000
			CA	2254850 A1	20-11-1997
			CA	2268518 A1	30-04-1998
			CA	2268526 A1	30-04-1998
			CA	2268527 A1	30-04-1998
			CA	2268618 A1	30-04-1998
			CA	2268633 A1	30-04-1998
			CA	2268651 A1	30-04-1998
			CA	2268669 A1	30-04-1998
			CA	2268672 A1	30-04-1998
			CA	2268772 A1	30-04-1998
			CN	1225669 A ,B	11-08-1999
			CZ	9901352 A3	11-08-1999

EPO FORM P061

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

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

EP 04 00 1425

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

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

18-06-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2318363 A		DE 69710749 D1	04-04-2002
		DE 69710749 T2	14-11-2002
		DE 69715463 D1	17-10-2002
		DE 69715463 T2	07-08-2003
		DE 69718040 D1	30-01-2003
		DE 69718040 T2	25-09-2003
		DE 69722802 D1	17-07-2003
		DE 69722802 T2	19-05-2004
		DE 69726747 D1	22-01-2004
		DE 69728763 D1	27-05-2004
		DE 69728990 D1	09-06-2004
		EP 0934397 A1	11-08-1999
		EP 0934388 A1	11-08-1999
		EP 0934389 A1	11-08-1999
		EP 0934377 A1	11-08-1999
		EP 0970169 A1	12-01-2000
		EP 0934379 A1	11-08-1999
		EP 0934378 A1	11-08-1999
		EP 0906386 A1	07-04-1999
		EP 1162254 A	12-12-2001
BR 0111540 A	01-07-2003		
WO 0194511 A1	13-12-2001		
JP 2003535958 T	02-12-2003		

EPO FORM P0461

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