

(19)



(11)

EP 3 196 284 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.07.2017 Patentblatt 2017/30

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

(21) Anmeldenummer: **16152185.1**

(22) Anmeldetag: **21.01.2016**

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

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

(72) Erfinder:
• **SCHULZ, Alexander**
40223 Düsseldorf (DE)
• **WILLEMSSEN, Yvonne**
41352 Korschenbroich (DE)

- **SCHMIEDEL, Peter**
40591 Düsseldorf (DE)
- **KROPF, Christian**
40724 Hilden (DE)
- **BODE, Nicole**
40212 Düsseldorf (DE)
- **HELLMUTH, Hendrik**
40237 Düsseldorf (DE)
- **JANßEN, Frank**
51103 Köln (DE)
- **DREJA, Michael**
41469 Neuss (DE)
- **ETTL, Roland**
68804 Altlussheim (DE)
- **PIRRUNG, Frank Oliver Heinrich**
67269 Grünstadt (DE)
- **GARCIA-MARCOS, Alejandra**
67063 Ludwigshafen (DE)

(54) **ENTFERNUNG VON ANTITRANSPIRANTANSCHMUTZUNGEN**

(57) Die Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien sollte verbessert werden. Dies gelang im Wesentlichen durch den Einsatz von aus der Copolymerisation von Estern der Methacrylsäure mit Polyetheralkoholen und von Estern der Methacrylsäure mit Aminoalkoholen zugänglichen Polymeren.

EP 3 196 284 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten Polymeren als schmutzablösevermögende Wirkstoffe zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien.

[0002] Waschmittel enthalten neben den für den Waschprozess unverzichtbaren Inhaltsstoffen wie Tensiden und Buildermaterialien in der Regel weitere Bestandteile, die man unter dem Begriff Waschlfsstoffe zusammenfassen kann und die so unterschiedliche Wirkstoffgruppen wie Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und Farbübertragungsinhibitoren umfassen. Zu derartigen Hilfsstoffen gehören auch Substanzen, welche der Wäschefaser schmutzabstoßende Eigenschaften verleihen und die, falls während des Waschvorgangs anwesend, das Schmutzablösevermögen der übrigen Waschmittelbestandteile unterstützen. Gleiches gilt sinngemäß auch für Reinigungsmittel für harte Oberflächen. Derartige schmutzablösevermögende Substanzen werden oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet. So ist beispielsweise aus dem US-amerikanischen Patent US 4 136 038 die schmutzablösevermögende Wirkung von Methylcellulose bekannt, und die europäische Patentanmeldung EP 0 213 729 offenbart die verringerte Redeposition bei Einsatz von Waschmitteln, die eine Kombination von Seife und nichtionischem Tensid mit Alkyl-Hydroxyalkyl-Cellulose enthalten.

[0003] Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Polyesterfasern bei Textilien aus diesem Material besonders wirksame schmutzablösevermögende Wirkstoffe sind Copolyester, die Dicarbonsäureeinheiten wie Terephthalsäure oder Sulfoisophthalsäure, Alkylenglykoleinheiten wie Ethylenglykol oder Propylenglykol und Polyalkylenglykoleinheiten wie Polyethylenglykol enthalten. Schmutzablösevermögende Copolyester der genannten Art wie auch ihr Einsatz in Waschmitteln sind seit langer Zeit bekannt.

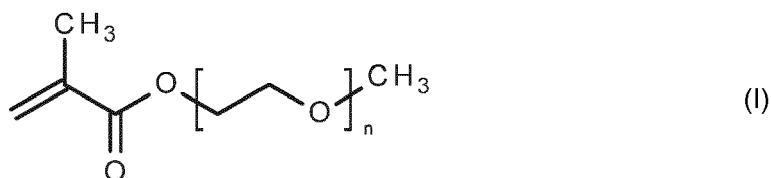
[0004] Diese aus dem Stand der Technik bekannten Polymere weisen den Nachteil auf, dass sie insbesondere bei Textilien, die nicht oder zumindest nicht zum überwiegenden Teil aus Polyester bestehen, keine oder nur unzureichende Wirksamkeit besitzen. Ein großer Teil der heutigen Textilien besteht aber aus Baumwolle oder Baumwoll-Polyester-Mischgeweben, so dass ein Bedarf nach bei insbesondere öligen und fettigen Anschmutzungen auch auf derartigen Textilien besser wirksamen schmutzablösevermögenden Wirkstoffen besteht.

[0005] Unter den in neuerer Zeit vom Verbraucher als schwierig zu entfernend empfundenen Anschmutzungen sind Antitranspirantanschmutzungen zu nennen. Antitranspirantanschmutzungen an Textilien entstehen normalerweise durch die wiederholte Anwendung eines Aluminiumsalz-haltigen Antitranspirants am menschlichen Körper, die Übertragung von Antitranspirant-Inhaltsstoffen auf ein den menschlichen Körper umgebendes Textil und die Wechselwirkung mit Körperschmutz und Schweiß. Durch Waschen mit einem konventionellen Waschmittel lässt sich die Antitranspirantanschmutzung oft nicht oder zumindest nicht vollständig entfernen; im Gegenteil kann es durch die Einwirkung der Waschflotte und dabei insbesondere bei der Anwesenheit anderer verschmutzter Textilien, im Waschprozess zu einer Verstärkung des negativen Farbeindrucks des Antitranspirantflecks auf dem Textil kommen.

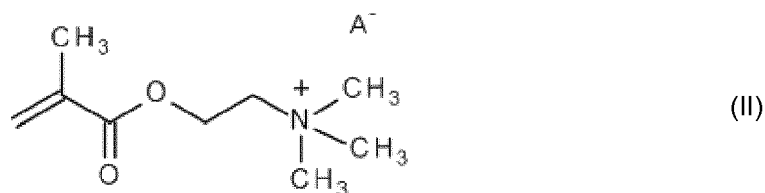
[0006] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 2014/154508 A1 ist bekannt, dass das Aufziehen von Block-Copolymeren aus Polyetheralkohol-(Meth)acrylsäureestern und Aminoalkohol- oder Ammoniumalkohol-(Meth)acrylsäureestern auf Textilien das Ablösen von anschließend auf den Textilien sich niederschlagenden Anschmutzungen erleichtert.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Einsatz bestimmter Polymere, die aus der Copolymerisation von Estern der Methacrylsäure mit Polyetheralkoholen und von Estern der Methacrylsäure mit Aminoalkoholen zugänglich sind, eine besonders gute schmutzablösevermögende Wirkung, insbesondere im Hinblick auf Antitranspirantanschmutzungen, aufweisen.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von mindestens einer Verbindung der Formel (I),



in der n für eine Zahl gleich oder größer 3, insbesondere für eine Zahl im Bereich von 3 bis 120, bevorzugter für eine Zahl von 5 bis 50 und besonders bevorzugt für eine Zahl von 7 und 46 steht, wobei in einer Ausführungsform n ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Zahlen 7, 23 und 46, mit mindestens einer Verbindung der Formel (II),

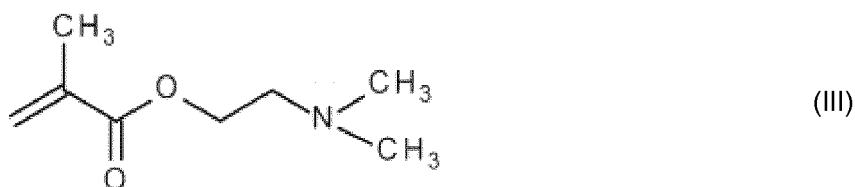


10 in der A⁻ für ein Anion, insbesondere ausgewählt aus Halogeniden, wie Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Alkylsulfat wie Methylsulfat, und Mischungen aus diesen, steht, zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, die insbesondere aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten, insbesondere gegenüber Antitranspirantansammlungen.

15 **[0009]** Besonders ausgeprägt ist der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere bei mehrfacher Anwendung, das heißt insbesondere zur Entfernung von Anschmutzungen von entsprechenden Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Polymers gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der Anschmutzung versehen wurden. Im Zusammenhang mit der Nachbehandlung ist darauf hinzuweisen, dass sich der bezeichnete positive Aspekt auch durch ein Waschverfahren realisieren lässt, bei dem das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines Waschmittels ausgeführt wird, das ein genanntes Polymer enthalten kann, aber in diesem Fall auch frei von diesem sein kann, mit einem Nachbehandlungsmittel, welches ein erfindungsgemäß zu verwendendes Polymer enthält, beispielsweise im Rahmen eines Weichspülschrittes in Kontakt gebracht wird. Auch bei dieser Vorgehensweise tritt beim nächsten Waschvorgang, auch wenn gewünschtenfalls abermals kein Waschmittel mit einem genannten Polymer verwendet wird, der waschleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere auf.

25 **[0010]** Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere können durch grundsätzlich bekannte radikalische Polymerisationsverfahren erhalten werden. Dabei setzt man eine Mischung aus Verbindung der allgemeinen Formel (I) und Verbindung der allgemeinen Formel (II) in Gegenwart eines Radikalstarters, wie beispielsweise einer Bi-Azo-Verbindung, einem Persulfat, einem Peroxid oder einem Hydroperoxid, gewünschtenfalls in Gegenwart eines Reduktionsmittels wie Ascorbinsäure oder Hydroxymethylsulfinat, zu statistischen Copolymeren um. Alternativ kann man zunächst das Monomer der allgemeinen Formel (I) oder das Monomer der allgemeinen Formel (II) radikalisch polymerisieren und anschließend das Monomer der allgemeinen Formel (II) oder das Monomer der allgemeinen Formel (I) radikalisch anpolymerisieren, so dass man Block-Copolymere erhält. Erfindungsgemäß bevorzugt sind statistische Copolymere. Bei der Polymerisation ist in der Regel etwa 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% Radikalstarter, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzten Monomeren, zugegen.

30 **[0011]** Bevorzugte erfindungsgemäß eingesetzte Polymere sind erhältlich durch Copolymerisation von der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (I) und der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (II) in molaren Verhältnissen im Bereich von 1:99 bis 75:25, insbesondere im Bereich von 5:95 bis 70:30. Vorzugsweise sind in den erfindungsgemäß eingesetzten Polymeren - abgesehen von aus Radikalstarter- oder -abbruchverbindungen stammenden Teilen - keine aus anderen Monomeren als den Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) und (II) stammenden Teile enthalten. Allerdings kann ein Teil der Menge an Einheiten, die aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II) stammen, der vorzugsweise nicht mehr als 60 Mol-% bezogen auf die Einheiten aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II) beträgt, durch Einheiten aus der entsprechenden nicht quaternierten Verbindung der Formel (III),



50 ersetzt sein. Bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere kann man auch von der Monomerverbindung (III) ausgehen und das nach deren Umsetzung mit der Verbindung der allgemeinen Formel (I) erhaltene Copolymer mit einem Methylierungsmittel umsetzen.

[0012] Das mittlere Molgewicht (Gewichtsmittel) der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol, insbesondere von 20 000 g/mol bis 70 000 g/mol.

55 **[0013]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein schmutzablösevermögender Wirkstoff in Form eines oben definierten Polymers zum Einsatz kommen. Im Rahmen dieses Verfahrens wird ein mit insbesondere Antitranspirantansammlungen versehenes Textil, das insbesondere aus Baumwolle besteht oder Baumwolle enthält, in wässriger Waschflotte mit dem Polymer in Kontakt gebracht, um die

Verschmutzungen von den Textilien, ganz oder zumindest zu einem zufriedenstellenden Anteil, zu entfernen. Diese Verfahren können manuell oder gegebenenfalls mit Hilfe einer üblichen Haushaltswaschmaschine ausgeführt werden. Dabei ist es möglich, das Waschmittel und den schmutzablösevermögenden Wirkstoff gleichzeitig oder nacheinander anzuwenden. Die gleichzeitige Anwendung lässt sich besonders vorteilhaft durch den Einsatz eines Waschmittels, welches den schmutzablösevermögenden Wirkstoff enthält, durchführen.

[0014] Besonders ausgeprägt ist der Effekt des erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffs beim Aufbringen auf das Textil, bevor die Anschmutzung auf das Textil gelangt, das heißt insbesondere zur Entfernung von Anschmutzungen von Textilien, die bereits bei Anwesenheit des Wirkstoffs gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit der zu entfernenden Anschmutzung versehen wurden. Im Zusammenhang mit der Nachbehandlung ist darauf hinzuweisen, dass sich der bezeichnete positive Aspekt auch durch ein Waschverfahren realisieren lässt, bei dem das Textil nach dem eigentlichen Waschvorgang, der mit Hilfe eines Waschmittels, welches einen genannten Wirkstoff enthalten kann, aber in diesem Fall auch frei von diesem sein kann, ausgeführt wird, mit einem Nachbehandlungsmittel, beispielsweise im Rahmen eines Weichspülschrittes, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält, in Kontakt gebracht wird. Auch bei dieser Vorgehensweise tritt beim nächsten Waschvorgang, auch wenn gewünschtenfalls abermals ein Waschmittel ohne einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff verwendet wird, der schleistungsverstärkende Effekt der erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe auf. Dieser ist deutlich höher als ein sich bei Einsatz eines herkömmlichen Soil Release-Wirkstoffs ergebender. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt hierbei die Zugabe des erfindungswesentlichen Wirkstoffs im Weichspülgang der Textilwäsche.

[0015] Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere sind wie geschildert auf einfachem Wege herstellbar und ökologisch sowie toxikologisch unbedenklich. Sie führen zu einer signifikant besseren Ablösung von insbesondere Antitranspirantanschmutzungen von insbesondere Textilien aus Baumwolle beziehungsweise baumwollhaltigen Geweben als dies bei Verwendung bisher für diesen Zweck bekannter Verbindungen der Fall ist.

[0016] Die erfindungsgemäße Verwendung kann im Rahmen eines Waschprozesses derart erfolgen, dass man den schmutzablösevermögenden Wirkstoff einer waschmittelmittelhaltigen Flotte zusetzt oder vorzugsweise den Wirkstoff als Bestandteil eines Waschmittels in die Flotte einbringt, die das zu reinigende Textil enthält oder die mit diesem in Kontakt gebracht wird.

[0017] Die erfindungsgemäße Verwendung im Rahmen eines Wäschenachbehandlungsverfahrens kann entsprechend derart erfolgen, dass man den schmutzablösevermögenden Wirkstoff der Spülflotte separat zusetzt, die nach dem unter Anwendung eines insbesondere bleichmittelhaltigen Waschmittels erfolgten Waschgang zum Einsatz kommt, oder es als Bestandteil des Wäschenachbehandlungsmittels, insbesondere eines Weichspülers, einbringt. Bei diesem Aspekt der Erfindung kann das vor dem Wäschenachbehandlungsmittel zum Einsatz kommende Waschmittel ebenfalls einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, kann jedoch auch frei von diesem sein.

[0018] Ein Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel, das ein genanntes Polymer enthält, ist beispielsweise teilchenförmig und in einer bevorzugten Ausgestaltung wasserhaltig und flüssig, und weist im letztgenannten Fall insbesondere einen Wassergehalt im Bereich von 50 Gew.-% bis 90 Gew.-% auf.

[0019] Der Waschvorgang erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 °C bis 60 °C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 20 °C bis 40 °C. Der Waschvorgang erfolgt weiterhin vorzugsweise bei einem pH-Wert von 6 bis 11, besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 7,5 bis 9,5. Die Einsatzkonzentration des oben definierten Polymers in der Wasch- oder Wäschenachbehandlungsflotte liegt vorzugsweise im Bereich von 0,005 g/l bis 20 g/l, insbesondere von 0,1 g/l bis 2 g/l.

[0020] Mittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten oder mit diesem zusammen verwendet beziehungsweise in erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können alle üblichen sonstigen Bestandteile derartiger Mittel enthalten, die nicht in unerwünschter Weise mit dem erfindungswesentlichen Wirkstoff wechselwirken, insbesondere Tensid. Vorzugsweise wird der oben definierte Wirkstoff in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% eingesetzt, wobei sich diese und die folgenden Mengenangaben auf das gesamte Mittel beziehen, wenn nicht anders angegeben.

[0021] Ein Mittel, welches einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthält oder mit diesem zusammen verwendet wird oder im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, kann insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren, Polymere mit Spezialeffekten, wie soil release-Polymere, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, knitterreduzierende und formerhaltende polymere Wirkstoffe, und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Schaumregulatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

[0022] Die Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen, aber auch kationische und/oder amphotere Tenside enthalten sein können.

[0023] Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt,

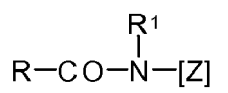
in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann oder lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs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

[0024] Alternativ oder zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel R⁵O(G)_x eingesetzt werden, in der R⁵ einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

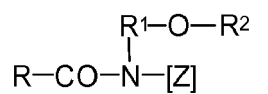
[0025] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

[0026] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können eingesetzt werden. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0027] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel



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



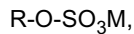
in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder zyklischen Alkylrest oder einen Arylrest oder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

[0028] Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus

C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

[0029] Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von Glycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

[0030] Weiterhin geeignet sind Alkylsulfate der allgemeinen Formel



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



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

[0031] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇₋₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉₋₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂₋₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet.

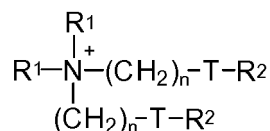
[0032] Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen, darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen. Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingegengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

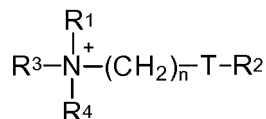
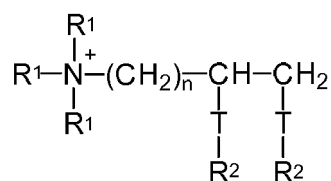
[0033] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0034] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0035] An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

[0036] Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:





worin jede Gruppe R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₆-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R² unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₈₋₂₈-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; R³ = R¹ oder (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ oder R² oder (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

[0037] Derartige Tenside sind in Waschmitteln in Mengen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten.

[0038] Zur Pflege der Textilien und zur Verbesserung der Textileigenschaften wie einem weicheren "Griff" (Avivage) und verringerter elektrostatischer Aufladung (erhöhter Tragekomfort) können textilweichmachende Verbindungen eingesetzt werden. Die Wirkstoffe dieser Formulierungen sind quartäre Ammoniumverbindungen mit zwei hydrophoben Resten, wie beispielsweise das Disteraryldimethylammoniumchlorid, welches jedoch wegen seiner ungenügenden biologischen Abbaubarkeit zunehmend durch quartäre Ammoniumverbindungen ersetzt wird, die in ihren hydrophoben Resten Estergruppen als Sollbruchstellen für den biologischen Abbau enthalten.

[0039] Derartige "Esterquats" mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit sind beispielsweise dadurch erhältlich, dass man Mischungen von Methyldiethanolamin und/oder Triethanolamin mit Fettsäuren verestert und die Reaktionsprodukte anschließend in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert. Als Appreturwirkstoff geeignet ist Dimethylolethylenharnstoff.

[0040] Ein Waschmittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere durch Oxidation von Polysacchariden beziehungsweise Dextrinen zugänglichen Polycarboxylate, und/oder polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 g/mol und 200 000 g/mol, die der Copolymeren zwischen 2 000 g/mol und 200 000 g/mol, vorzugsweise 50 000 g/mol bis 120 000 g/mol, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 g/mol bis 100 000 g/mol auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere weisen im Allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 g/mol und 200 000 g/mol auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wässriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wässriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt.

[0041] Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen in der oberen Hälfte der genannten Bereiche werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen Mitteln ein-

gesetzt.

[0042] Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere polymere Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können, in Betracht. Beispiele hierfür sind Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, sogenanntes Natriumhexametaphosphat sowie die entsprechenden Kaliumsalze beziehungsweise Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen liegt in der Regel im Bereich von 100 mg bis 200 mg CaO pro Gramm.

[0043] Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch δ-Natriumdisilikate (Na₂Si₂O₅ · y H₂O) bevorzugt. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, können eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es n aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5 werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform eingesetzt. In einer bevorzugten Ausgestaltung setzt man ein granulares Compound aus Alkalisilikat und Alkalicarbonat ein, wie es zum Beispiel unter dem Namen Nabion® 15 im Handel erhältlich ist. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

[0044] Buildersubstanzen sind in Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten.

[0045] In einer bevorzugten Ausgestaltung weist das Mittel einen wasserlöslichen Builderblock auf. Durch die Verwendung des Begriffes "Builderblock" soll hierbei ausgedrückt werden, dass die Mittel keine weiteren Buildersubstanzen enthalten als solche, die wasserlöslich sind, das heißt sämtliche in dem Mittel enthaltenen Buildersubstanzen sind in dem so charakterisierten "Block" zusammengefasst, wobei allenfalls die Mengen an Stoffen ausgenommen sind, die als Verunreinigungen beziehungsweise stabilisierende Zusätze in geringen Mengen in den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel handelsüblicher Weise enthalten sein können. Unter dem Begriff "wasserlöslich" soll dabei verstanden werden, dass sich der Builderblock bei der Konzentration, die sich durch die Einsatzmenge des ihn enthaltenden Mittels bei den üblichen Bedingungen ergibt, rückstandsfrei löst. Vorzugsweise sind mindestens 15 Gew.-% und bis zu 55 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserlöslichem Builderblock in den Mitteln enthalten. Dieser setzt sich vorzugsweise zusammen aus den Komponenten

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

wobei die Mengenangaben sich auf das gesamte Waschmittel beziehen. Dies gilt auch für alle folgenden Mengenangaben, sofern nicht ausdrücklich anders angegeben.

[0046] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der wasserlösliche Builderblock mindestens 2 der Komponenten b), c), d) und e) in Mengen größer 0 Gew.-%.

[0047] Hinsichtlich der Komponente a) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Alkali-

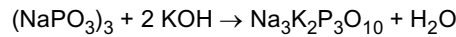
carbonat, welches zumindest anteilig durch Alkalihydrogencarbonat ersetzt sein kann, und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% Citronensäure und/oder Alkalicitrat enthalten. In einer alternativen Ausführungsform sind als Komponente a) 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis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

[0048] Hinsichtlich der Komponente b) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkalisilikat mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2,5 enthalten.

[0049] Hinsichtlich der Komponente c) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Phosphorsäure und/oder Alkaliphosphonat enthalten. Unter Phosphorsäuren werden dabei auch gegebenenfalls substituierte Alkylphosphonsäuren verstanden, die auch mehrere Phosphonsäuregruppierungen aufweisen könne (sogenannte Polyphosphonsäuren). Bevorzugt werden sie ausgewählt aus den Hydroxy- und/oder Aminoalkylphosphonsäuren und/oder deren Alkalisalzen, wie zum Beispiel Dimethylaminomethandiphosphonsäure, 3-Aminopropan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, 1-Amino-1-phenyl-methandiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), N,N,N',N'-Ethylendiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure) und acylierte Derivate der phosphorigen Säure, die auch in beliebigen Mischungen eingesetzt werden können.

[0050] Hinsichtlich der Komponente d) sind in einer bevorzugten Ausführungsform 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% Alkaliphosphat, insbesondere Trinatriumpolyphosphat, enthalten. Alkaliphosphat ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) - Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei. Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte $1,91 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte $2,04 \text{ gcm}^{-3}$). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Madrellsches Salz übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt 253° (Zersetzung unter Bildung von $(\text{KPO}_3)_x$, Kaliumpolyphosphat) und ist leicht löslich in Wasser. Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$) und 12 Mol Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von $5 \text{ H}_2\text{O}$), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres oder zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist. Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{-}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19-20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39-40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt. Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{-}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° $10,4$ beträgt. Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermolekulare Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Madrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet. Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Na-

triumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H₂O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel NaO-[P(O)(ONa)-O]_n-Na mit n=3. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lösung durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, K₅P₃O₁₀ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%-igen Lösung (> 23% P₂O₅, 25% K₂O) in den Handel. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0051] Diese sind genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind einsetzbar.

[0052] Hinsichtlich der Komponente e) sind in einer bevorzugten Ausführungsform der Mittel 1,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% polymeres Polycarboxylat, insbesondere ausgewählt aus den Polymerisations- beziehungsweise Copolymerisationsprodukten von Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure enthalten. Unter diesen sind die Homopolymere der Acrylsäure und unter diesen wiederum solche mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 5 000 D bis 15 000 D (PA-Standard) besonders bevorzugt.

[0053] Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage, beispielsweise Amylasen wie Termamyl®, Amylase-LT®, Maxamyl®, Duramyl® und/oder Purafect® OxAm, Lipasen wie Lipolase®, Lipomax®, Lumafast®, Lipozym® und/oder Lipex®, Cellulasen wie Celluzyme® und/oder Carezyme®. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseus, Humicola lanuginosa, Humicola insolens, Pseudomonas pseudoalcaligenes oder Pseudomonas cepacia gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in Waschmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz und 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-% Enzym, ausgewählt aus den Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Mannanasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemischen.

[0055] Zu den in den Waschmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Dirole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

[0056] Aus der Natur stammende Polymere, die in wässrigen flüssigen Mitteln als Verdickungsmittel Verwendung finden können, sind beispielsweise Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine und Casein, Cellulosederivate wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose, und polymere Polysaccharid-Verdickungsmittel wie Xanthan; daneben kommen auch vollsynthetische Polymere wie Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide und Polyurethane als Verdicker in Frage.

[0057] Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

[0058] Herkömmliche schmutzablösevermögende Polymere, die oft als "Soil Release"-Wirkstoffe oder wegen ihres Vermögens, die behandelte Oberfläche, zum Beispiel der Faser, schmutzabstoßend auszurüsten, als "Soil Repellents" bezeichnet werden, sind beispielsweise nichtionische oder kationische Cellulosederivate. Zu den insbesondere polyestereaktiven schmutzablösevermögenden Polymeren gehören Copolyester aus Dicarbonsäuren, beispielsweise Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, Diolen, beispielsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, und Polydiolen, beispielsweise Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol. Zu den bevorzugt eingesetzten schmutzablösevermögenden

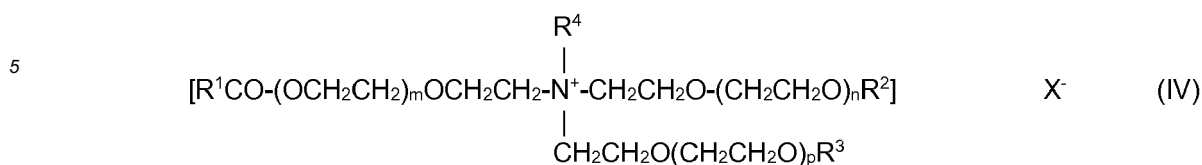
Polyestern gehören solche Verbindungen, die formal durch Veresterung zweier Monomerteile zugänglich sind, wobei das erste Monomer eine Dicarbonsäure HOOC-Ph-COOH und das zweite Monomer ein Diol $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$, das auch als polymeres Diol $\text{H-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{OH}$ vorliegen kann, ist. Darin bedeutet Ph einen o-, m- oder p-Phenylrest, der 1 bis 4 Substituenten, ausgewählt aus Alkylresten mit 1 bis 22 C-Atomen, Sulfonsäuregruppen, Carboxylgruppen und deren Mischungen, tragen kann, R^{11} Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen und deren Mischungen, a eine Zahl von 2 bis 6 und b eine Zahl von 1 bis 300. Vorzugsweise liegen in den aus diesen erhältlichen Polyestern sowohl Monomerdioleinheiten $\text{-O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{-}$ als auch Polymerdioleinheiten $\text{-(O-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{)}_b\text{O-}$ vor. Das molare Verhältnis von Monomerdioleinheiten zu Polymerdioleinheiten beträgt vorzugsweise 100:1 bis 1:100, insbesondere 10:1 bis 1:10. In den Polymerdioleinheiten liegt der Polymerisationsgrad b vorzugsweise im Bereich von 4 bis 200, insbesondere von 12 bis 140. Das Molekulargewicht beziehungsweise das mittlere Molekulargewicht oder das Maximum der Molekulargewichtsverteilung bevorzugter schmutzablösevermögender Polyester liegt im Bereich von 250 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000. Die dem Rest Ph zugrundeliegende Säure wird vorzugsweise aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Trimellithsäure, Mellithsäure, den Isomeren der Sulfophthalsäure, Sulfoisophthalsäure und Sulfoterephthalsäure sowie deren Gemischen ausgewählt. Sofern deren Säuregruppen nicht Teil der Esterbindungen im Polymer sind, liegen sie vorzugsweise in Salzform, insbesondere als Alkali- oder Ammoniumsalz vor. Unter diesen sind die Natrium- und Kaliumsalze besonders bevorzugt. Gewünschtenfalls können statt des Monomers HOOC-Ph-COOH geringe Anteile, insbesondere nicht mehr als 10 Mol-% bezogen auf den Anteil an Ph mit der oben gegebenen Bedeutung, anderer Säuren, die mindestens zwei Carboxylgruppen aufweisen, im schmutzablösevermögender Polyester enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise Alkyl- und Alkenylendicarbonsäuren wie Malonsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure. Zu den bevorzugten Diolen $\text{HO-(CHR}^{11}\text{)}_a\text{OH}$ gehören solche, in denen R^{11} Wasserstoff und a eine Zahl von 2 bis 6 ist, und solche, in denen a den Wert 2 aufweist und R^{11} unter Wasserstoff und den Alkylresten mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 3 C-Atomen ausgewählt wird. Unter den letztgenannten Diolen sind solche der Formel $\text{HO-CH}_2\text{-CHR}^{11}\text{-OH}$, in der R^{11} die obengenannte Bedeutung besitzt, besonders bevorzugt. Beispiele für Diolkomponenten sind Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol und Neopentylglykol. Besonders bevorzugt unter den polymeren Diolen ist Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse im Bereich von 1000 bis 6000. Gewünschtenfalls können diese Polyester auch endgruppenverschlossen sein, wobei als Endgruppen Alkylgruppen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von Monocarbonsäuren in Frage kommen. Den über Esterbindungen gebundenen Endgruppen können Alkyl-, Alkenyl- und Arylmonocarbonsäuren mit 5 bis 32 C-Atomen, insbesondere 5 bis 18 C-Atomen, zugrunde liegen. Zu diesen gehören Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Undecensäure, Laurinsäure, Lauroleinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Myristoleinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Petroselinensäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolaidinsäure, Linolensäure, Eläostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Arachidonsäure, Behensäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Clupanodonsäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Benzoesäure, die 1 bis 5 Substituenten mit insgesamt bis zu 25 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen tragen kann, beispielsweise tert.-Butylbenzoesäure. Den Endgruppen können auch Hydroxymonocarbonsäuren mit 5 bis 22 C-Atomen zugrunde liegen, zu denen beispielsweise Hydroxyvaleriansäure, Hydroxycapronsäure, Ricinolsäure, deren Hydrierungsprodukt Hydroxystearinsäure sowie o-, m- und p-Hydroxybenzoesäure gehören. Die Hydroxymonocarbonsäuren können ihrerseits über ihre Hydroxylgruppe und ihre Carboxylgruppe miteinander verbunden sein und damit mehrfach in einer Endgruppe vorliegen. Vorzugsweise liegt die Anzahl der Hydroxymonocarbonsäureeinheiten pro Endgruppe, das heißt ihr Oligomerisationsgrad, im Bereich von 1 bis 50, insbesondere von 1 bis 10. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden Polymere aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxid-terephthalat, in denen die Polyethylenglykol-Einheiten Molgewichte von 750 bis 5000 aufweisen und das Molverhältnis von Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxid-terephthalat 50:50 bis 90:10 beträgt, in Kombination mit den erfindungswesentlichen Polymeren verwendet. Die genannten gegebenenfalls zusätzlich eingesetzten polyesteraktiven schmutzablösevermögender Polymere sind ebenso wie die erfindungsgemäß verwendeten Polymere vorzugsweise wasserlöslich, wobei unter dem Begriff "wasserlöslich" eine Löslichkeit von mindestens 0,01 g, vorzugsweise mindestens 0,1 g des Polymers pro Liter Wasser bei Raumtemperatur und pH 8 verstanden werden soll.

[0059] Bevorzugt eingesetzte Polymere weisen unter diesen Bedingungen eine Löslichkeit von mindestens 1 g pro Liter, insbesondere mindestens 10 g pro Liter auf.

[0060] Bevorzugte Wäschenachbehandlungsmittel, die einen erfindungsgemäß zu verwendenden Wirkstoff enthalten, weisen als wäscheweichmachenden Wirkstoff ein sogenanntes Esterquat auf, das heißt einen quaternierten Ester aus Carbonsäure und Aminoalkohol. Dabei handelt es sich um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann, beispielsweise indem man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Auch die Herstellung fester Esterquats ist bekannt, bei der man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt.

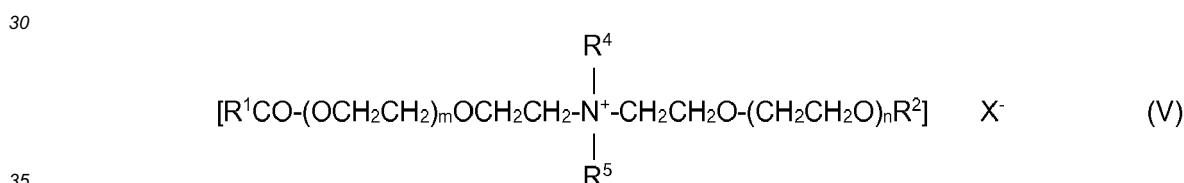
[0061] In den Mitteln bevorzugte Esterquats sind quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze, die der Formel (IV)

folgen,



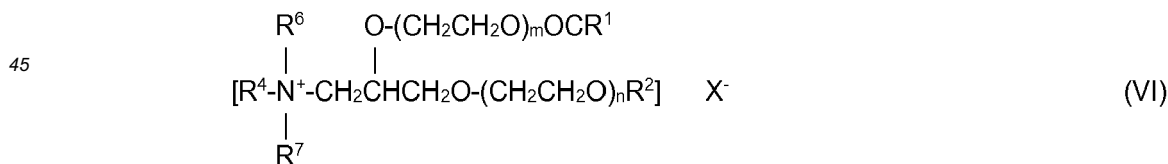
[0062] in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe, m , n und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12, q für Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische $\text{C}_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete $\text{C}_{16/18}$ -Talg- beziehungsweise Palmfettsäuren sowie elaidinsäure-reiche $\text{C}_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin in der Regel im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugt eingesetzten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer $\text{C}_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (IV), in der R^1CO für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für R^1CO , R^3 für Wasserstoff, R^4 für eine Methylgruppe, m , n und p für 0 und X für Methylsulfat steht, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0063] Neben den quaternierten Carbonsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats auch quaternierte Estersalze von Carbonsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (V) in Betracht,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 und R^5 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0064] Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Carbonsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (VI) zu nennen,



in der R^1CO für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder R^1CO , R^4 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, m und n in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und X für ein ladungsausgleichendes Anion wie Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

[0065] Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (IV) genannten beispielhaften Angaben sinngemäß auch für die Esterquats der Formeln (V) und (VI). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 gewichtsprozentiger alkoholischer Lösungen in den Handel, die auch problemlos mit Wasser verdünnt werden können, wobei Ethanol, Propanol und Isopropanol die üblichen alkoholischen Lösungsmittel sind.

[0066] Esterquats werden vorzugsweise in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 8 Gew.-% bis 20

Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Wäschenachbehandlungsmittel, verwendet. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäß verwendeten Wäschenachbehandlungsmittel zusätzlich oben aufgeführte Waschmittelinhaltsstoffe enthalten, sofern sie nicht in unzumutbarer Weise negativ mit dem Esterquat wechselwirken. Bevorzugt handelt es sich um ein flüssiges, wasserhaltiges Mittel.

[0067] Zu den für den Einsatz in Mitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol und gegebenenfalls weiteren Monomeren.

[0068] Die Mittel können Knitterschutzmittel enthalten, da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Wolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern neigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkyloletern, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

[0069] Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Stärke, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkederivate verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

[0070] Die Mittel können optische Aufheller, unter diesen insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze, enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

[0071] Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamid bevorzugt.

[0072] Als in den Mitteln, insbesondere den Mitteln in fester Form, gegebenenfalls enthaltene Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren oder persaure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercarbonsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Wasserstoffperoxid kann dabei auch mit Hilfe eines enzymatischen Systems, das heißt einer Oxidase und ihres Substrats, erzeugt werden. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat, Alkaliperborat-Tetrahydrat oder, insbesondere in flüssigen Mitteln, Wasserstoffperoxid in Form wässriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Vorzugsweise sind Persauerstoffverbindungen in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, in Waschmitteln vorhanden.

[0073] Zusätzlich können übliche Bleichaktivatoren, die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren oder Peroxoimidsäuren bilden, und/oder übliche die Bleiche aktivierende Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden. Die fakultativ, insbesondere in Mengen von 0,5 Gew.-% bis 6 Gew.-%, vorhandene Komponente der Bleichaktivatoren umfasst die üblicherweise verwendeten N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isononanoyl-phenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose, sowie kationische Nitrilderivate wie Trimethylammoniumacetoni-tril-Salze. Die Bleichaktivatoren können zur Vermeidung der Wechselwirkung mit den Persauerstoffverbindungen bei der Lagerung in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen beziehungsweise granuliert worden sein, wobei mit

Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylenhydramin mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin, und/oder in Teilchenform konfektioniertes Trialkylammoniumacetatnitril besonders bevorzugt ist. In Waschmitteln sind derartige Bleichaktivatoren vorzugsweise in Mengen bis zu 8 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf gesamtes Mittel, enthalten.

[0074] Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen. Zur Herstellung der Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Waschmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

[0075] In einer auch bevorzugten Ausführungsform liegen die Mittel, insbesondere in konzentrierter flüssiger Form, als Portion in einer ganz oder teilweise wasserlöslichen Umhüllung vor. Die Portionierung erleichtert dem Verbraucher die Dosierbarkeit.

[0076] Die Mittel können dabei beispielsweise in Folienbeutel eingepackt vorliegen. Beutelverpackungen aus wasserlöslicher Folie machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Waschgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwaschbecken, möglich. Der die Waschportion umgebende Folienbeutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf.

[0077] Im Stand der Technik existieren zahlreiche Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Waschmittelportionen, die grundsätzlich auch zur Herstellung von im Rahmen der vorliegenden Erfindung brauchbaren Mitteln geeignet sind. Bekannteste Verfahren sind dabei die Schlauchfolienverfahren mit horizontalen und vertikalen Siegelnähten. Weiterhin geeignet zur Herstellung von Folienbeuteln oder auch formstabilen Waschmittelportionen ist das Thermoformverfahren (Tiefziehverfahren). Die wasserlöslichen Umhüllungen müssen allerdings nicht zwangsläufig aus einem Folienmaterial bestehen, sondern können auch formstabile Behältnisse darstellen, die beispielsweise mittels eines Spritzgußverfahrens erhalten werden können.

[0078] Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln aus Polyvinylalkohol oder Gelatine bekannt, die prinzipiell die Möglichkeit bieten, Kapseln mit einem hohen Befüllgrad bereitzustellen. Die Verfahren beruhen darauf, dass in eine formgebende Kavität das wasserlösliche Polymer eingeführt wird. Das Befüllen und Versiegeln der Kapseln erfolgt entweder synchron oder in nacheinanderfolgenden Schritten, wobei im letzteren Fall die Befüllung der Kapseln durch eine kleine Öffnung erfolgt. Die Befüllung der Kapseln erfolgt dabei beispielsweise durch einen Befüllkeil, der oberhalb von zwei sich gegeneinanderdrehenden Trommeln, die auf ihrer Oberfläche Kugelhalbschalen aufweisen, angeordnet ist. Die Trommeln führen Polymerbänder, die die Kugelhalbschalenkavitäten bedecken. An den Positionen an denen das Polymerband der einen Trommel mit dem Polymerband der gegenüberliegenden Trommel zusammentrifft findet eine Versiegelung statt. Parallel dazu wird das Befüllgut in die sich ausbildende Kapsel injiziert, wobei der Injektionsdruck der Befüllflüssigkeit die Polymerbänder in die Kugelhalbschalenkavitäten presst. Ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Kapseln, bei dem zunächst die Befüllung und anschließend die Versiegelung erfolgt, basiert auf dem sogenannten Bottle-Pack®-Verfahren. Hierbei wird ein schlauchartiger Vorformling in eine zweiteilige Kavität geführt. Die Kavität wird geschlossen, wobei der untere Schlauchabschnitt versiegelt wird, anschließend wird der Schlauch aufgeblasen zur Ausbildung der Kapselform in der Kavität, befüllt und abschließend versiegelt.

[0079] Das für die Herstellung der wasserlöslichen Portion verwendete Hüllmaterial ist vorzugsweise ein wasserlöslicher polymerer Thermoplast, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe (gegebenenfalls teilweise acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate, Stärke und deren Derivate, Blends und Verbünde, anorganische Salze und Mischungen der genannten Materialien, vorzugsweise Hydroxypropylmethylcellulose und/oder Polyvinylalkohol-Blends. Polyvinylalkohole sind kommerziell verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Mowiol® (Clariant). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Mowiol® 3-83, Mowiol® 4-88, Mowiol® 5-88, Mowiol® 8-88 sowie Clariant L648. Das zur Herstellung der Portion verwendete wasserlösliche Thermoplast kann zusätzlich gegebenenfalls Polymere ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Acrylsäure-haltige Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether und/oder Mischungen der vorstehenden Polymere, aufweisen. Bevorzugt ist, wenn das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 Mol-% bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 Mol-% bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 Mol-% bis 89 Mol-% und insbesondere 82 Mol-% bis 88 Mol-% ausmacht. Weiter bevorzugt ist, dass das verwendete wasserlösliche Thermoplast einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol, vorzugsweise von 11 000 g/mol bis 90 000 g/mol, besonders bevorzugt von 12 000 g/mol bis 80 000 g/mol und insbesondere von 13 000 g/mol bis 70 000 g/mol liegt. Weiterhin bevorzugt ist, wenn die Thermoplaste in Mengen von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von mindestens 80 Gew.-% und insbesondere von mindestens 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des wasserlöslichen polymeren Thermoplasts, vorliegt.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung eines Copolymers von [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chlorid mit MPEG-Methacrylat (P1)

[0080] In einen 350 ml Rundkolben mit Rührer, Rückflusskühler, Thermometer und Dosiereinrichtung wurden 95 g entmineralisiertes Wasser vorgelegt und mit Stickstoff inertisiert. Anschließend wurde der Inhalt des Kolbens auf 90°C erwärmt. Eine homogene Mischung der Monomere, bestehend aus 56,25 g Methylpolyethylenglykol-350-methacrylat (MPEGMA) (67 mol%) und 23,44 g 2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (80% in Wasser, 33 mol%), sowie einer Lösung von 0,45 g 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid (0,6% bezogen auf die Monomere) in 10 g Wasser wurde durch Mischen hergestellt. Diese Mischung wurde innerhalb von 3 h dem Reaktionsgefäß zugeführt; die Temperatur wurde dabei bei 90°C gehalten. Nach Dosierende wurde die Reaktionsmischung noch bei 80 °C bis 90°C nachgerührt. Das Endprodukt wurde nach Abkühlen durch ein 125µm Sieb filtriert. Es wurde eine nahezu farblose viskose Flüssigkeit erhalten. Nach NMR-Analyse war die Umsetzung der Acrylat-Monomere vollständig.

Gehalt an P1: 30.2%

GPC: $M_n = 26\,400$ g/mol, $M_w = 51\,200$ g/mol

Farbe: 2,9 Gardner Einheiten

Beispiel 2: Waschversuche

[0081] Baumwolltesttextilien wurden bei 30 °C in Wasser von 16°dH (deutsche Härte) 30 Minuten mit wässrigen Waschmittellaugen, die mit 4,59 g/l eines Hochleistungsflüssigwaschmittels V1, mit 4,07 g/l eines Flüssigwaschmittels V2, mit 4,12 g/l eines gelförmigen Colorwaschmittels V3, mit 3,82 g/l eines pulverförmigen Hochleistungs-Universalwaschmittels V4, mit 4,12 g/l eines pulverförmigen Universalwaschmittels V5, mit 4,54 g/l eines pulverförmigen Colorwaschmittels V6, mit 4,11 g/l eines sogenannten Low-cost-Flüssigwaschmittels V7 oder mit 1,47 g/l eines in eine zweiteilige Einzeldosierungseinheit aus Polyvinylalkoholfolie verpackten flüssigen Colorwaschmittels V8 oder mit ansonsten gleichen Waschlaugen, denen man zusätzlich das Polymer P1 aus Beispiel 1 zu einer Konzentration von 10 g/l zugesetzt hatte, gewaschen. Anschließend wurden die luftgetrockneten Testtextilien mit jeweils gleichen Mengen handelsüblicher Antitranspiranzzusammensetzungen, enthaltend Aluminiumchlorohydrat und (bei Anschmutzung A) Polypropylenglykol15-Stearylether (Arlamol® PS15E), (bei Anschmutzung B) C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat (Finnsolv® TN) oder (bei Anschmutzung C) Isopropylmyristat versehen und diese gleichmäßig mit etwas Druck eingerieben. Nach Trocknung über Nacht wurden die Testtextilien jeweils in den zuvor beschriebenen Waschlaugen enthaltend die jeweils zuvor verwendete Waschmittelzusammensetzung unter den beschriebenen Bedingungen erneut gewaschen. Dieser Anschmutzungs-Wasch-Zyklus wurde vier Mal wiederholt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Helligkeitswerte (Y-Werte) nach dem abschließenden Waschen und Trocknen als Mittelwerte von Dreifachbestimmungen angegeben. Man erkennt, dass die Fleckentfernungsleistung bei Zusatz des Polymers signifikant höher war als diejenige ohne dessen Zusatz.

Tabelle 1: Y-Werte

Anschmutzung / Mittel	A	B	C
V1	74,00	56,34	58,90
V1 + P1	75,67	63,87	71,74
V2	71,19	53,53	58,51
V2 + P1	75,09	60,83	69,21
V3	65,12	50,54	58,61
V3 + P1	70,60	58,37	65,14
V4	73,3	54,07	60,77
V4 + P1	74,82	62,06	67,88
V5	70,37	51,68	60,51
V5 + P1	72,72	60,97	69,10
V6	66,69	50,24	60,83

(fortgesetzt)

5

10

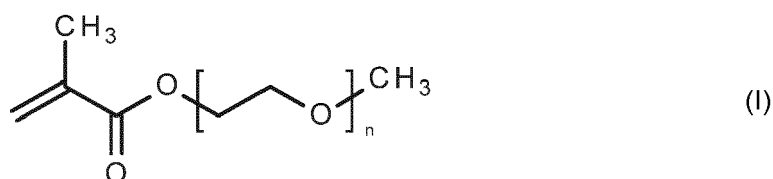
Anschmutzung / Mittel	A	B	C
V6 + P1	72,23	60,43	68,2
V7	70,01	53,64	59,86
V7 + P1	75,82	61,33	67,94
V8	72,19	57,14	63,48
V8 + P1	75,13	65,34	69,81

Patentansprüche

15

1. Verwendung von Polymeren, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von mindestens einer Verbindung der Formel (I),

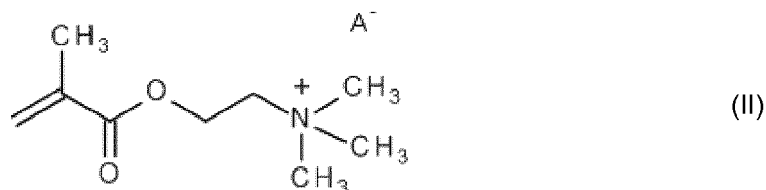
20



25

in der n für eine Zahl gleich oder größer 3 steht, mit mindestens einer Verbindung der Formel (II),

30



35

in der A⁻ für ein Anion steht,
zur Verstärkung der Reinigungsleistung von Waschmitteln beim Waschen von Textilien, insbesondere gegenüber Antitranspirantanschmutzungen.

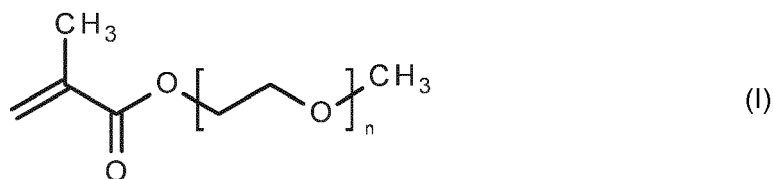
40

2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilien aus Baumwolle bestehen oder Baumwolle enthalten.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilien bereits bei Anwesenheit des Polymers gewaschen und/oder nachbehandelt worden waren, bevor sie mit zu entfernenden Anschmutzungen versehen wurden.

45

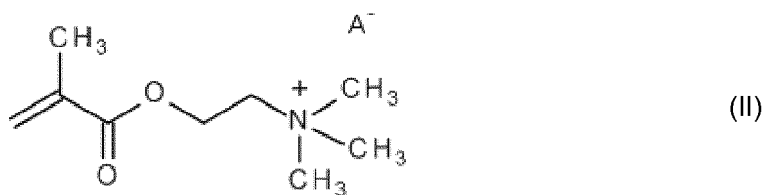
4. Verfahren zum Waschen von Textilien, bei dem ein Waschmittel und ein Polymer, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von mindestens einer Verbindung der Formel (I),

50



55

in der n für eine Zahl gleich oder größer 3 steht,
mit mindestens einer Verbindung der Formel (II),



10 in der A⁻ für ein Anion steht,

in wässriger Waschlösung auf ein Textil, das insbesondere aus Baumwolle besteht oder Baumwolle enthält, in Kontakt gebracht wird.

- 15
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Einsatzkonzentration des Polymers in der Waschlösung im Bereich von 0,005 g/l bis 20 g/l, insbesondere von 0,01 g/l bis 2 g/l liegt.
- 20
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** man es unter Einsatz eines Waschmittels, enthaltend das Polymer, und/oder unter Einsatz eines Wäschenaftbehandlungsmittels, insbesondere Weichspülmittels, enthaltend das Polymer, durchführt, wobei das Wasch- und/oder Wäschenaftbehandlungsmittel teilchenförmig oder wasserhaltig und flüssig ist.
- 25
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mittel das Polymer in Mengen von 0,001 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-% enthält.
- 30
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, oder Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das gewichtsmittlere Molgewicht des Polymers im Bereich im Bereich von 10 000 g/mol bis 100 000 g/mol und insbesondere im Bereich von 20 000 g/mol bis 70 000 g/mol liegt.
- 35
9. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Formel (I) n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 120, bevorzugter für eine Zahl von 5 bis 50 und besonders bevorzugt für eine Zahl von 7 und 46 steht, wobei in einer Ausführungsform n ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Zahlen 7, 23 und 46.
- 40
10. Verwendung oder Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymere erhältlich ist durch Copolymerisation von der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (I) und der Verbindung gemäß allgemeiner Formel (II) in molaren Verhältnissen im Bereich von 1:99 bis 75:25, insbesondere im Bereich von 5:95 bis 70:30.
- 45
- 50
- 55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 16 15 2185

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	WO 2005/049676 A1 (BASF AG [DE]; DETERING JUERGEN [DE]; PFEIFFER THOMAS [DE]; REDDY PARMO) 2. Juni 2005 (2005-06-02) * Seite 2, Zeile 35 - Zeile 38 * * Seite 12, Zeile 35 - Seite 13, Zeile 12; Tabelle 3 *	1-10	INV. C11D3/37
A	DE 35 28 460 A1 (BASF AG [DE]) 19. Februar 1987 (1987-02-19) * Ansprüche *	1-10	
A	DE 10 2012 220241 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 8. Mai 2014 (2014-05-08) * Absatz [0001]; Ansprüche *	1-10	
A,D	WO 2014/154508 A1 (BASF SE [DE]; HENKEL AG & CO KGAA [DE]) 2. Oktober 2014 (2014-10-02) * Ansprüche *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 14. Juli 2016	Prüfer Grittern, Albert
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 16 15 2185

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

14-07-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005049676 A1	02-06-2005	AT 414113 T	15-11-2008
		BR PI0416513 A	09-01-2007
		CA 2545016 A1	02-06-2005
		CN 1882623 A	20-12-2006
		EP 1687348 A1	09-08-2006
		ES 2314493 T3	16-03-2009
		JP 4427550 B2	10-03-2010
		JP 2007511654 A	10-05-2007
		US 2007129516 A1	07-06-2007
		WO 2005049676 A1	02-06-2005
DE 3528460 A1	19-02-1987	CA 1265019 A	30-01-1990
		DE 3528460 A1	19-02-1987
		EP 0215251 A2	25-03-1987
		ES 2001072 A6	16-04-1988
		JP S6234996 A	14-02-1987
		US 4702858 A	27-10-1987
DE 102012220241 A1	08-05-2014	DE 102012220241 A1	08-05-2014
		EP 2917319 A1	16-09-2015
		WO 2014072211 A1	15-05-2014
WO 2014154508 A1	02-10-2014	AU 2014243274 A1	03-09-2015
		EP 2978786 A1	03-02-2016
		KR 20150135489 A	02-12-2015
		US 2016032224 A1	04-02-2016
		WO 2014154508 A1	02-10-2014

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4136038 A [0002]
- EP 0213729 A [0002]
- WO 2014154508 A1 [0006]