

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 987 318 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.03.2000 Patentblatt 2000/12

(51) Int. Cl.⁷: **C11D 3/37**, C11D 7/12,
C11D 3/10

(21) Anmeldenummer: **99116838.6**

(22) Anmeldetag: **02.09.1999**

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

(30) Priorität: **15.09.1998 DE 19842054**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Traenckner, Hans-Joachim, Dr.
47807 Krefeld-Fischeln (DE)**
• **Wendt, Hartwig, Dr.
51061 Köln (DE)**
• **Menzel, Thomas, Dr.
40723 Hilden (DE)**

(54) **Verwendung von wasserlöslichen polymeren Polycarboxylaten in Reinigerformulierungen mit abrasiver Wirkung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel, die als Pulver oder als wäßrige Formulierung auf Basis von Natriumbicarbonat, Natriumchlorid und/oder Zucker

- a) ein wasserlösliches polymeres Polycarboxylat als Dispergiermittel und/oder
 - b) einen Chelatbildner und/oder
 - c) ein Tensid enthalten,
- mit Ausnahme solcher Mischungen, die nur Natriumbicarbonat und Polyasparaginsäuren und/oder deren Salze enthalten,
- die Verwendung dieser Reinigungsmittel zur abrasiven Reinigung fester Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung von mit Ablagerungen verunreinigten Oberflächen unter Verwendung dieser Reinigungsmittel.

EP 0 987 318 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Reinigungsmittel, die als Pulver oder als wässrige Formulierung auf Basis von Natriumbicarbonat, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder Zucker

5

- a) ein wasserlösliches polymeres Polycarboxylat als Dispergiermittel und/oder
- b) einen Chelatbildner und/oder
- c) ein Tensid enthalten,

10 die Verwendung dieser Reinigungsmittel zur abrasiven Reinigung fester Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung von mit Ablagerungen verunreinigten Oberflächen unter Verwendung dieser Reinigungsmittel. Ausgenommen von der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel auf Basis von Natriumbicarbonat und Polyasparaginsäuren und/oder deren Salze. Diese sind Gegenstand der parallel angemeldeten DE 19 842 053.6.

15 **[0002]** Es ist Stand der Technik, feste Oberflächen wie Metall oder nicht metallische Oberflächen wie Gebäudefassaden oder Keramik mit abrasiven Mitteln zu reinigen. Dies geschieht aus hygienischen Gründen oder um Oberflächen für einen schützenden Anstrich vorzubereiten. Aufgabe des Reinigungsmittels ist es, von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen die daran haftenden mineralischen, pflanzlichen und tierischen Öle, Fette, Wachse sowie Schmutz und sonstige anorganische und organische Verbindungen und Salze, wie Aschen, Pulver, Granulate, Stäube, Pigmente, Füllstoffe, Ruß, Teer, organische Polymere und ähnliches zu entfernen.

20 **[0003]** Mittels sogenannter Kaltreiniger werden Verunreinigungen der oben genannten Art von festen Oberflächen abgelöst und in die wässrige Phase überführt. Von umweltfreundlichen Kaltreinigern der ersten Generation forderte man schnelle An- und Ablösung der Verschmutzung und schnelle Trennung der Öl- und Lösemittelphase von der Wasserphase sowie geringe Wasserlöslichkeit von Tensiden, Emulgatoren und Lösemitteln. Die zweite Generation, die Gruppe der sogenannten schnelltrennenden Kaltreiniger, basiert auf Tensiden bzw. Tensidmischungen, die grob 25 disperse Wasserin-Öl Emulsionen bilden, die auch relativ schnell zerfallen. Umweltfreundliche Kaltreiniger der dritten Generation verwenden organische Salze, die aufgrund ihrer chemischen Struktur eine hohe Affinität zu harten Oberflächen aufweisen. Schmutzschichten werden ganzflächig unterwandert und hierdurch eine praktisch vollständige Entfernung des Schmutzes beim anschließenden Reinigen mit Wasser erreicht. Die Wirksamkeit eines Reinigungsmittels wird also bestimmt durch seine Fähigkeit, verschmutzte Oberflächen zu benetzen und zu penetrieren und so die Solu- 30 bilisierung und Dispergierung zu fördern.

[0004] Die Fähigkeit eines Reinigungsmittels ist somit eine Kombination einer Reihe von Einflüssen, nämlich Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen einer wässrigen und einer öligen Phase und der Beeinflussung der Wechselwirkung zwischen Partikeln und Waschflotte durch Penetration und Solvation, Assoziation, Absorption und Hydratation.

35 **[0005]** Üblicherweise werden zur technischen Lösung dieses Problems Verfahren angewendet, die unter hohem Druck abrasive Reinigungsmittel aufsprühen. Dies kann mit Hilfe einer wässrigen Lösung, Suspension und Dispersion des Reinigungsmittels oder einer geeigneten Mischung von Reinigungsmitteln mit oder ohne Trägermaterialien geschehen. Ebenso sind aus US 4 817 312 trockene, d.h. mit Druckluft betriebene Verfahren bekannt oder Kombinationen aus trockenen („sandstrahlen“) und nassen Strahltechniken.

40 **[0006]** Bei Niederdruckverfahren der US 5 487 695 werden zur Vermeidung von starker Staubeentwicklung Wasser und Druckluft in der Düse vermischt und so durch eine spezielle Düsentechnik die Schmutzentwicklung während der Anwendung begrenzt.

[0007] Ein häufig genutztes Verfahren zur abrasiven Reinigung von Oberflächen ist das Sandstrahlverfahren. Sand ist ein sehr hartes abrasives Material, das effektiv zur Beseitigung von Farbe oder Verkrustungen auf metallischen 45 Oberflächen wie Stahl eingesetzt werden kann. Obgleich Silikate für jede Art von abrasiven Strahltechniken sehr nützlich sind, bestehen auch hier einige gravierende Nachteile.

[0008] Die gesundheitliche Exposition eines Arbeiters durch mikrokristalline Silikat-Bruchstücke, die durch Zertrümmern von Silikat-Kristallen an der zu reinigenden Oberfläche entstehen, können in die Lunge gelangen und so zu schwerwiegenden gesundheitlichen Nachteilen führen. Insbesondere muß der Aufwand zur Reinigung der Umgebung nach Beendigung des Sandstrahlens in Betracht gezogen werden. Für viele Oberflächen ist Sand ein zu hartes Mate- 50 rial, das die Struktur der zu reinigenden Oberfläche nachhaltig schädigt, zum Beispiel im Falle von Aluminium, Kunststoffoberflächen oder Holz. Im industriellen Bereich kann Sand in Maschinenräume eindringen und Motoren und Getriebe nachhaltig schädigen.

[0009] Aus diesem Grund ist die Druckstrahl-Reinigung mit Natriumbicarbonat als eine Alternative zum Silikat-Verfahren entwickelt worden. Aus US 5 081 799 und US 5 083 402 kennt man die Verwendung von abrasiven Mitteln 55 anstelle von Sand, wie z.B. Natriumchlorid oder Natriumbicarbonat. Üblicherweise wird z.B. Natriumbicarbonat mit Überdruck mit oder ohne Wasserzugabe auf die zu reinigende Fläche aufgestrahlt. Die Kristalle des Natriumbicarbonats reinigen hier zum einen abrasiv, also physikalisch. Zum anderen verfügen sie über eine chemische Reinigungs-

kraft, da sie durch ihre Alkalität Verunreinigungen auch chemisch angreifen und verseifen können. Ebenso können mit SiO₂ hydrophobisierte Partikel (WO 91/15 308) aus anorganischen Salzen eingesetzt werden, die so die Hygroskopie vieler Salze deutlich reduzieren und damit eine bessere technische Anwendung erlauben, weil ein Verklumpen in der Hochdruckanlage weitgehend unterbleibt. Natriumbicarbonat ist nicht umweltschädlich und gut wasserlöslich, so daß zurückbleibende Kristallkörner mit Wasser abgewaschen werden können (US 5 487 695).

[0010] Allen nach Stand der Technik beschriebenen und in der Praxis erprobten Verfahren ist gemeinsam, daß sie unabhängig von der technischen Durchführung der abrasiven Reinigung von Oberflächen und den hierfür verwendeten abrasiven Materialien und Reinigungsmitteln stets einen zweiten, arbeitsaufwendigen Reinigungsprozeß anschließen müssen. Dieser Mangel bedeutet, daß der abgetragene Schmutz und das verbrauchte Reinigungsmittel zusammenge-
 10 fegt oder durch andere geeignete Maßnahmen sedimentierte Feststoffe zusammengetragen und entsorgt werden müssen. Es besteht also ein beträchtlicher zeitlicher und damit wirtschaftlicher Aufwand, die unmittelbare Umgebung der gereinigten Fläche ebenfalls nachbehandeln und reinigen zu müssen.

[0011] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, durch Verwendung geeigneter Reinigungsmittel Beläge der oben beschriebenen Art zu unterwandern, anzulösen, abzulösen oder abzuschmirgeln und den Schmutz
 15 möglichst fein in der Waschflotte iso- und polydispers zu verteilen und zu stabilisieren. Insbesondere gilt es, Sedimentationsprozesse in der Waschflotte weitgehend zu unterbinden, um die Lauge mit einer möglichst hohen Schmutzfracht einer direkten umweltgerechten Entsorgung zuführen zu können und so die gewünschten anwendungstechnischen Anforderungen im Hinblick auf das Dispergierverhalten des Abwassers zu erfüllen. Auf diese Weise kann der Aufwand der Nachbehandlung und Reinigung der Umgebung entfallen oder zumindest beträchtlich reduziert werden.

[0012] Gleichzeitig sollten die bekannten Vorteile einer Reinigung mit Natriumbicarbonat beibehalten werden. Diese Vorteile bestehen vor allem in positiven ökologischen Eigenschaften des Materials, in seiner guten reinigenden Wirkung und Wasserlöslichkeit und in einer für den Anwender vergleichsweise geringen gesundheitlichen Exposition. Darüber hinaus kann durch Wahl eines geeigneten Druckbereichs die abrasive Wirkung des unter Umständen hydrophobierten Materials so beeinflußt werden, daß die zu reinigende Oberfläche in ihrer Struktur unbeschädigt
 25 bleibt.

[0013] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird dadurch gelöst, daß der vorstehend beschriebene Mangel durch die Einarbeitung eines Dispergiermittels auf Basis wasserlöslicher polymerer Polycarboxylate und/oder eines Chelatbildners und/oder eines Tensids in das Reinigungsmittel weitgehend gemindert werden kann.

[0014] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Reinigungsmittel, die als Pulver und/oder als wässrige Formulierung auf Basis von Natriumbicarbonat, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat und/oder Zucker
 30

- a) ein wasserlösliches polymeres Polycarboxylat als Dispergiermittel und/oder
- b) einen Chelatbildner und/oder
- c) ein Tensid enthalten,

35 mit Ausnahme solcher Mischungen die nur Natriumbicarbonat und Polyasparaginsäuren und/oder deren Salze enthalten.

[0015] Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels zur Reinigung von metallischen und nichtmetallischen Oberflächen sowie ein Verfahren zur Reinigung dieser
 40 Oberflächen.

[0016] Überraschenderweise wird durch den Zusatz der erfindungsgemäß verwendeten wasserlöslichen polymeren Polycarboxylate als Dispergiermittel, sowie eines Chelatbildners und/oder eines Tensids weitgehend unabhängig von sonstigen Wirkstoffen der abrasiven Reinigungsformulierungen, eine wesentlich erhöhte Schmutzfracht des Abwas-
 45 sers und eine deutliche Verringerung der Sedimentation abgelöster Partikel erreicht, als bei herkömmlichen Mitteln. In vielen Fällen wurde außerdem eine höhere Reinigungsleistung bei den erfindungsgemäßen Mitteln beobachtet.

[0017] Diese Effekte konnten hingegen nicht durch den alleinigen Einsatz von Dispergiermitteln unter Ausschluß von abrasiven Zusätzen erzielt werden.

[0018] Schließlich konnte festgestellt werden, daß bei Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten Mittel auf ein aufwendiges Reinigen der Umgebung verzichtet werden kann und - wenn überhaupt - nur vergleichsweise geringe Mengen sedimentierter Partikel, die überwiegend aus Natriumbicarbonat bestehen, mit wenig Wasser abgesprüht werden
 50 müssen.

[0019] Als wasserlösliches Trägermaterial werden erfindungsgemäß in erster Linie Natriumbicarbonat, Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat oder Zucker eingesetzt. Diese können einzeln als einzige Trägermaterialien oder im Gemisch miteinander verwendet werden. Vorzugsweise finden hydrophobisierte Trägermaterialien
 55 Verwendung, die eine leichtere technische Handhabung gewährleisten. Bevorzugt werden mit SiO₂ hydrophobisierte Trägermaterialien eingesetzt.

[0020] Die Korngröße des Trägermaterials, insbesondere des Natriumbicarbonats wird üblicherweise so gewählt, daß nach Siebanalyse zwischen 10 und 70 Gew.-% des Materials eine Korngröße zwischen 50 µ und 300 µ, vorzugsweise

zwischen 170 μ und 280 μ aufweisen.

[0021] Der Gehalt an Trägermaterial in den Reinigungsmitteln, insbesondere Natriumbicarbonat, beträgt vorzugsweise 20 bis 95 Gew.-%, insbesondere 50 bis 95 Gew.-%. Wird Natriumbicarbonat eingesetzt, können zusätzlich andere Trägermaterialien in Mengen bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% eingesetzt werden.

[0022] Die in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln eingesetzten Dispergiermittel stammen vorzugsweise aus der Gruppe der wasserlöslichen Polyacrylate und ihrer Salze, der Polyasparaginsäuren und ihrer Salze und Mischungen dieser Stoffe.

[0023] Bei den Polyacrylaten handelt es sich in der Regel um Acrylsäure-Homopolymere oder um Copolymere auf Basis Acrylsäure und Maleinsäure oder auf Basis Maleinsäure und Methylvinylether. Sie können sauren, neutralen oder basischen Charakter besitzen. Im Falle des Einsatzes von Acrylsäure - Homopolymeren oder Copolymeren auf Basis Acrylsäuren und Maleinsäure oder auf Basis Maleinsäure und Methylvinylether ist der Einsatz von Chelatbildnern und/oder Tensid nicht unbedingt erforderlich.

[0024] Bei Polyasparaginsäuren kommen in erster Linie Polyasparaginsäure-Homopolymere und ihre Salze gemäß der WO 96/31 554 in Betracht. Vorzugsweise werden das Natriumsalz und das Ammoniumsalz der Polyasparaginsäuren als biologisch abbaubare und ökologisch unbedenkliche Stoffe verwendet. Selbstverständlich können auch alle anderen Salze und alle wasserlöslichen Copolymere der Polyasparaginsäuren und ihrer Salze eingesetzt werden. Ebenso kann das Anhydrid der Polyasparaginsäuren, Polysuccinimid (PSI) verwendet werden.

[0025] Bei Chelatbildnern handelt es sich in der Regel um organische Komplexbildner, mit denen mehrwertige Metallionen unter Ringbildung reagieren. Als bevorzugte Chelatbildner werden die Natriumsalze der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), der Nitrilotriessigsäure (NTA) oder der Iminodibernsteinsäure (IDS) eingesetzt. Selbstverständlich können aber auch alle anderen gebräuchlichen Komplexbildner, zum Beispiel aus der Reihe der Aminocarbonsäuren, eingearbeitet werden.

[0026] Als Tenside eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel neben üblichen Seifen insbesondere synthetische Tenside aus den Klassen der anionischen und der nichtionischen Tenside. Beispiele besonders geeigneter Tenside sind Natriumalkansulfonate und ethoxylierte Fettalkohole.

[0027] Die vorstehend genannten Dispergiermittel, Chelatbildner und Tenside sind einzeln oder in Mischung in Mengen von wenigstens 5 Gew.-% enthalten. In jedem Fall enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als kennzeichnenden Bestandteil bestimmte wasserlösliche polymere Polycarboxylate. Als Mindestgehalt für eine merkbare Wirkung sind etwa 5 Gew.-% anzusehen. Die Obergrenze des Gehalts wird nicht zuletzt durch den Preis bestimmt und liegt im allgemeinen nicht über 15 Gew.-%.

[0028] Vorzugsweise wird als Dispergiermittel das Natriumsalz der Polyasparaginsäuren in Mengen zwischen 5 und 12 Gew.-% in den Mitteln verwendet.

[0029] Je nach Art der technischen Durchführung, beispielsweise Trocken- oder Wasserstrahlverfahren, mit oder ohne Luftdruck, enthalten die Reinigerformulierungen mehr oder weniger Wasser. Bevorzugt werden solche Reinigerformulierungen gewählt, die eine geringe Tendenz zeigen, die Streu- und Rieselfähigkeit des Reinigungsmittels zu behindern. Der Gehalt an Wasser kann daher in weiten Grenzen frei gewählt werden.

[0030] Neben den bereits genannten Inhaltsstoffen können in den Mitteln weitere Wirk- und Zusatzstoffe enthalten sein. Hier sind in erster Linie Farbstoffe zur Kennzeichnung der jeweiligen Reinigerformulierung und Konservierungsmittel zu nennen. Der Gehalt an derartigen Hilfs- und Zusatzstoffen liegt im allgemeinen nicht über 10 Gew.-%, meist erheblich darunter.

Beispiele

[0031] Im folgenden sind eine Reihe von typischen Rahmenrezepturen für erfindungsgemäße abrasive Reinigungsmittel angegeben.

(Tabelle 1)

Abrasive Reinigerformulierung auf Basis Polyasparaginsäuren	
Natriumbicarbonat	20 bis 95 Gew.-%
Polyasparaginsäuren-Natriumsalz	5 bis 15 Gew.-%
Chelatbildner	0,1 bis 20 Gew.-%
Tensid	0 bis 20 Gew.-%
Farbstoffe	0 bis 1 Gew.-%
Konservierungsmittel	0 bis 10 Gew.-%

(Tabelle 1) (fortgesetzt)

Abrasive Reinigerformulierung auf Basis Polyasparaginsäuren	
Wasser	zu 100 Gew.-%

(Tabelle 2)

Abrasive Reinigerformulierung auf Basis Acrylsäure-Homopolymer	
Natriumbicarbonat	20 bis 95 Gew.-%
Acrylsäure-Homopolymer	5 bis 15 Gew.-%
Chelatbildner	0 bis 20 Gew.-%
Tensid	0 bis 20 Gew.-%
Farbstoffe	0 bis 1 Gew.-%
Konservierungsmittel	0 bis 10 Gew.-%
Wasser	zu 100 Gew.-%

(Tabelle 3)

Abrasive Reinigerformulierung auf Basis Acrylsäure-Copolymer	
Natriumbicarbonat	20 bis 95 Gew.-%
Acrylsäure-Copolymer	5 bis 15 Gew.-%
Chelatbildner	0 bis 20 Gew.-%
Tenside	0 bis 20 Gew.-%
Farbstoffe	0 bis 1 Gew.-%
Konservierungsmittel	0 bis 10 Gew.-%
Wasser	zu 100 Gew.-%

[0032] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigerformulierungen kann im einfachsten Falle durch einfaches Vermengen aller Komponenten in geeigneten Trockenmischaggregaten erfolgen. In Einzelfällen kann es allerdings zweckmäßiger sein, die wasserlöslichen polymeren Polycarboxylate als wässrige Dispersion auf das Trägermaterial aufzuziehen oder das Trägermaterial und die wasserlöslichen polymeren Polycarboxylate mit Wasser zu einer Suspension zu verarbeiten und sie in dieser Form in das Mischaggregat einzuführen.

[0033] Durch Vermischen der in Tabelle 4 angegebenen Komponenten wurden die Reinigungsformulierungen 1 bis 7 hergestellt. Die Gehalte sind in der Tabelle als Gewichtsprozent aufgeführt und immer auf den Wirkstoffgehalt der Rohstoffe bezogen.

Tabelle 4

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Natriumbicarbonat	90	90	0	0	95	90	85
Polyasparaginsäuren Natriumsalz	0	0	88	0	0	0	5
Acrylsäure-Homopolymer	8	0	0	95	0	0	0
Acrylsäure-Copolymer	0	8	0	0	0	0	0

Tabelle 4 (fortgesetzt)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Chelatbildner	0	0	0	0	0	5	5
Tensid	0	0	0	0	0	3	3
Farbstoffe	0,1	0	0	0	0	0	0
Konservierungsmittel	0	0	0,5	0	0	0	0
Wasser	zu 100	zu 100	zu 100	zu 100	zu 100	zu 100	zu 100

Prüfung des Reinigungseffekts

[0034] Um einen möglichst praxisnahen Test der einzelnen Abmischungen gemäß Beispielen 1 bis 7 zu gewährleisten, wurde in einem chemischen Produktionsbetrieb ein Kessel ausgesucht, der gleichmäßig äußerlich chemisch belastet und kontaminiert war. Die Oberfläche des Kessel-Kopfes wurde in sieben Segmente eingeteilt und jedes Segment gekennzeichnet. An jedem Kessel-Segment wurde jeweils eine Reinigerformulierung gemäß den Beispielen 1 bis 7 erprobt und die Reinigungsleistung sowie das Schmutztragevermögen des Abwassers visuell beurteilt. Die Beurteilung erfolgt nach folgender Scala:

- 1 gleichmäßige und vollständige Reinigung ohne Rückstände; bzw. sehr gutes Schmutztragevermögen
- 2 nahezu vollständige Reinigung, nur geringe Rückstände; bzw. gutes Schmutztragevermögen
- 3 sichtbare, aber nur ungleichmäßige Reinigung; bzw. deutliches Schmutztragevermögen
- 4 geringe, aber nur ungleichmäßige Reinigung; bzw. geringes Schmutztragevermögen
- 5 keine Reinigungsleistung; bzw. kein Schmutztragevermögen

[0035] Aus den Ergebnissen in Tabelle 5 wird das bessere Ergebnis mit den erfindungsgemäßen Mitteln deutlich:

Tabelle 5

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Reinigungseffekt	1	1	5	5	2	2	1
Schmutztragevermögen	1	1	5	5	4	4	1

[0036] Während die Beispiele 3 und 4 in Tabelle 5 sowohl hinsichtlich des Schmutztragevermögens, als auch hinsichtlich der Reinigungseffekte vollkommen unbefriedigende Leistungen zeigen, verbessert sich der Reinigungseffekt bei den Beispielen 5 und 6, wohingegen das Schmutztragevermögen weiterhin unbefriedigend bleibt. Die Beispiele 1, 2 und 7 zeigen die besten Resultate sowohl in Bezug auf das Reinigungsvermögen, als auch hinsichtlich des Schmutztragevermögens.

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel auf Basis von Natriumbicarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfat, Natriumchlorid und/oder Zucker als Trägermaterial die als Pulver oder als wäßrige Formulierung

- a) ein wasserlösliches polymeres Polycarboxylat als Dispergiermittel und/oder
- b) einen Chelatbildner und/oder
- c) ein Tensid enthalten,

mit Ausnahme solcher Mischungen, die nur Natriumbicarbonat und Polyasparaginsäuren und/oder deren Salze enthalten.

2. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche polymere Polycarboxylate Homo- oder Copolymere der Acrylsäure oder der Polyasparaginsäuren und/oder ihrer Salze oder Mischungen dieser Stoffe eingesetzt werden.

3. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung der Acrylsäure-Homopolymere oder Copolymere auf Basis Acrylsäure und Maleinsäure oder auf Basis Maleinsäure und Methylvinylether als Dispergiermittel auf den Einsatz von Chelatbildnern oder Tensiden verzichtet werden kann.
- 5 4. Reinigungsmittel gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Trägermaterial 20 bis 95 Gew.-% und der Gehalt an wasserlöslichen polymeren Polycarboxylaten 5 bis 15 Gew.-% beträgt.
5. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Chelatbildner Salze der Ethylendiamintetraessigsäure, Nitriloessigsäure oder Iminodibernsteinsäure eingesetzt werden.
- 10 6. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tenside Alkalialkansulfonate oder ethoxylierte Fettalkohole eingesetzt werden.
7. Verwendung der Reinigungsmittel gemäß der Ansprüche 1 bis 6 zur abrasiven Reinigung fester Oberflächen.
- 15 8. Verfahren zur Reinigung fester Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß man Reinigungsmittel gemäß der Ansprüche 1 bis 6 im Trocken- oder Wasserstrahlverfahren, mit oder ohne Luftdruck auf die zu reinigenden Oberflächen aufbringt.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 6838

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 561 452 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 22. September 1993 (1993-09-22) * Ansprüche 1-6; Beispiel IIA *	1,2,4-8	C11D3/37 C11D7/12 C11D3/10
X	EP 0 570 226 A (MCBRIDE ROBERT GROUP LTD) 18. November 1993 (1993-11-18) * Beispiele 1,3; Tabellen 1,2 *	1-3,6-8	
X	US 5 512 071 A (YAM BENNY S ET AL) 30. April 1996 (1996-04-30) * Ansprüche 1-8,12-22; Tabelle 1 *	1,6-8	
X	EP 0 644 257 A (ROHM & HAAS) 22. März 1995 (1995-03-22) * Seite 15, Zeile 48 - Zeile 56; Tabelle VI *	1,2,7,8	
X	DE 42 10 363 A (HENKEL KGAA) 7. Oktober 1993 (1993-10-07) * Rezepturen Inhaltsstoffe III und IV * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 56; Ansprüche 1-9,14; Beispiel 3; Tabelle I *	1-8	
X	FR 2 106 734 A (TRANS INTER SARL) 5. Mai 1972 (1972-05-05) * Ansprüche 1-3,5-7; Beispiel 3 *	1,5-8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. November 1999	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P4C03)

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

EP 99 11 6838

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

26-11-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0561452 A	22-09-1993	CA 2091791 A	18-09-1994
		AU 3534793 A	23-09-1993
		BR 9301245 A	28-09-1993
		JP 6100889 A	12-04-1994
EP 0570226 A	18-11-1993	DE 69322901 D	18-02-1999
US 5512071 A	30-04-1996	US 5316587 A	31-05-1994
		AU 5588494 A	15-08-1994
		WO 9416831 A	04-08-1994
EP 0644257 A	22-03-1995	US 5457176 A	10-10-1995
		AT 180012 T	15-05-1999
		BR 9403790 A	02-05-1995
		CA 2132112 A	22-03-1995
		CN 1108266 A, B	13-09-1995
		DE 69418403 D	17-06-1999
		HU 69303 A	28-09-1995
		JP 7216084 A	15-08-1995
		PL 305124 A	03-04-1995
		TR 28856 A	23-09-1995
		US 5556938 A	17-09-1996
		US 5552514 A	03-09-1996
		US 5554721 A	10-09-1996
		ZA 9407296 A	22-03-1995
DE 4210363 A	07-10-1993	WO 9317089 A	02-09-1993
		EP 0626996 A	07-12-1994
FR 2106734 A	05-05-1972	BE 772411 A	17-01-1972
		LU 63915 A	01-03-1972

EPO FORM P0461

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