

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 400 583 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**24.03.2004 Patentblatt 2004/13**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **03018755.3**

(22) Anmeldetag: **27.08.2003**

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

(30) Priorität: **19.09.2002 DE 10243661**

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

(72) Erfinder:  
• **Morschhaeuser, Roman, Dr.  
55122 Mainz (DE)**  
• **Loeffler, Matthias, Dr.  
65527 Niedernhausen (DE)**

• **Kayser, Christoph, Dr.  
55127 Mainz (DE)**  
• **Himmrich, Johannes, Dr.  
65817 Eppstein (DE)**  
• **Tardi, Aranka  
63543 Neuberg (DE)**  
• **Lo Vasco, Sebastiano  
61169 Friedberg (DE)**  
• **Mueller, Carsten  
60486 Frankfurt (DE)**

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

### (54) Flüssige Wasch- und Reinigungsmittel mit Konsistenz-gebenden Polymeren

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend amphiphile Copolymeren, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten, und gegebenenfalls

a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit einoder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen, und

c) weiteren, von a) und b) verschiedene, mindestens einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren.

b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf

EP 1 400 583 A1

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend hydrophob modifizierte Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurinsäure. Die fertigen Formulierungen zeichnen sich durch ein günstiges rheologisches Verhalten, sowie durch eine gute Kompatibilität mit anderen Komponenten aus. Sie weisen eine hohe Lagerstabilität, insbesondere hohe Stabilität hydrolyseempfindlicher Komponenten, beispielsweise Oxidationsmittel in den Formulierungen, bevorzugt in sauren Formulierungen auf und sind UV stabil.

**[0002]** An moderne flüssige Wasch- Reinigungs- und Desinfektionsmittel werden hohe Ansprüche gestellt, die eng mit der Rheologie der Produkte verknüpft sind: Sie müssen neben einem guten und raschen Reinigungsvermögen gegenüber Schmutz und Fett bzw. Desinfektionsvermögen anwendungsfreundlich, sicher, sehr gut hautverträglich, aber auch umweltverträglich sein. Zur Verbesserung der Handhabung für den Verbraucher und des Erscheinungsbildes kommen zunehmend flüssige Produkte mit höheren Viskositäten in den Handel, so dass Verdickern und Gelbildung eine tragende Rolle zukommt.

**[0003]** Als Konsistenzgeber werden bisher fast ausschließlich synthetische oder teilsynthetische Polymere auf Basis von vernetzten Polyacrylsäuren (Carbomere, Carbopole), teilhydrolysierten Polyacrylamide, Celluloseethern, Xanthan oder Guar-Gum verwandt. Dabei tritt immer das Problem der Intoleranz gegenüber niedrigen pH-Werten auf, was die Anwendungsmöglichkeiten vieler Technologien auf den Neutral- bzw. schwach sauren Bereich einschränkt.

**[0004]** Aufgabe vorliegender Erfindung war es demzufolge, einen Verdicker für Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen zu finden, der auch im sauren Milieu unter pH 5 seine Wirksamkeit nicht verliert.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dieser gravierende Nachteil durch den Einsatz von hydrophob modifizierten Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurat, deren Herstellung in EP-A-1 069 142 beschrieben ist, beseitigt werden kann.

**[0005]** Es ist gelungen mit Hilfe dieser polymeren Strukturen Formulierungen zum Waschen, Reinigen und Desinfizieren auf Viskositäten größer 100 cP einzustellen. In besonderen Ausführungsformen handelt es sich um Formulierungen mit saurem Charakter ( $\text{pH} < 5$ ). Aufgrund des sauren Milieus gelingt es zudem pH-empfindliche Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid dauerhaft zu stabilisieren und dadurch neuen Anwendungen im Reinigungs- und Hygienebereich zugänglich zu machen. Erfreulicherweise zeichnen sich diese Formulierungen zusätzlich durch eine hohe UV-Stabilität aus. Dies ermöglicht die Verwendung von transparenten Verpackungsmaterialien, die derzeit auf dem Markt sehr gefragt sind.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung sind flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend amphiphile Copolymeren, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit ein- oder zweiwertigen anorganischen oder organischen Kationen, und

b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxylaten, und gegebenenfalls

c) weiteren, von a) und b) verschiedene, mindestens einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren.

**[0007]** Comonomere mit mehr als eine polymerisationsfähige Einheit führen zur Vernetzung der erfindungsgemäßen Strukturen.

**[0008]** Die erfindungsgemäßen Copolymeren besitzen bevorzugt ein Molekulargewicht  $M_w$  von  $10^3$  g/mol bis  $10^9$  g/mol, besonders bevorzugt von  $10^4$  bis  $10^7$  g/mol, insbesondere bevorzugt  $5 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^6$  g/mol.  $M_w$  ist für die Zwecke dieser Erfindung generell durch GPC gegen Polystyrolsulfonsäure zu bestimmen.

**[0009]** Bei den Acryloyldimethyltauraten (Struktureinheit a) kann es sich um die anorganischen oder organischen Salze der Acryloyldimethyltaurinsäure handeln. Bevorzugt werden die  $\text{Li}^{+-}$ ,  $\text{Na}^{+-}$ ,  $\text{K}^{+-}$ ,  $\text{Mg}^{++-}$ ,  $\text{Ca}^{++-}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ - und/oder  $\text{NH}_4^{+-}$ -Salze. Ebenfalls bevorzugt sind die Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um ( $\text{C}_1\text{-C}_{22}$ ) -Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 ( $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ )-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Weiterhin sind auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad bevorzugt. Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei oder mehreren der oben genannten Verbindungen erfindungsgemäß sind.

**[0010]** Der Neutralisationsgrad der Acryloyldimethyltaurinsäure kann zwischen 0 und 100 % betragen, besonders bevorzugt ist ein Neutralisationsgrad von oberhalb 80 %.

**[0011]** Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren kann der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 98 Gew.-% betragen.

**[0012]** Erfindungsgemäß wird bei der Copolymerisation mindestens ein sogenanntes Makromonomeres (Struktur-einheit b) eingesetzt. Es handelt sich bei den Makromonomeren um mindestens einfach olefinisch funktionalisierte Polymere mit einer oder mehreren diskreten Wiederholungseinheiten und einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer oder gleich 200 g/mol. Bei der Copolymerisation können auch Mischungen chemisch unterschiedlicher Makromonomere b) eingesetzt werden.

[0013] Bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren kann der Gehalt an Makromonomeren (Struktureinheit b) vorzugsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 50 Gew.-% betragen.  
[0014] Bevorzugt als Makromonomere b) sind Verbindungen gemäß Formel (I).

[0014] Bevorzugt als Makromonomere b) sind Verbindungen gemäß Formel (I).

$$R^1 - Y - [(A)_v - (B)_w - (C)_x - (D)_z] - R^2 \quad (I)$$

[0015] R<sup>1</sup> stellt eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen dar, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet sind. Bevorzugt stellt R<sup>1</sup> einen Vinyl-, Allyl-,

15 Methallyl-, Methylvinyl-, Acryl-, Methacryl-, Crotonyl-, Senecionyl-, Itaconyl-, Maleinyl-, Fumaryloder Styrylrest dar.  
**[0016]** Zur Anbindung der Polymerkette an die reaktive Endgruppe ist eine geeignete verbrückende Gruppe Y erforderlich. Bevorzugte Brücken Y sind -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub>-, -NH- und -N(CH<sub>3</sub>)-, besonders bevorzugt -O-.

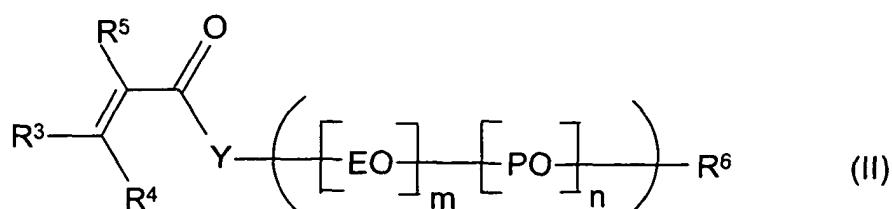
[0017] Der polymere Mittelteil des Makromonomeren wird durch die diskreten Wiederholungseinheiten A, B, C und D repräsentiert. Bevorzugte Wiederholungseinheiten A, B, C und D leiten sich ab von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid, insbesondere von Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die Indizes v, w, x und z in Formel (I) repräsentieren die stöchiometrische Koeffizienten betreffend die Wiederholungseinheiten A, B, C und D. v, w, x und z betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel  $\geq 1$  sein muss.

**[0018]** Die Verteilung der Wiederholungseinheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein.

**[0019]** R<sup>2</sup> bedeutet einen linearen oder verzweigten aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen (C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>)-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder ist gleich der Struktureinheit [-Y-R<sup>1</sup>]. Im Falle von R<sup>2</sup> gleich [-Y-R<sup>1</sup>] handelt es sich um difunktionelle Makromonomere, die zur Vernetzung der Copolymeren geeignet sind.

**[0020]** Besonders bevorzugt als Makromonomere b) sind acrylisch- oder methacrylisch monofunktionalisierte Alkylethoxylate gemäß Formel (II).



[0021] R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder n-alphatische, iso-alphatische, olefinische, cycloalphatische, arylalphatische oder aromatische (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)-Kohlenwasserstoffreste.

**[0022]** Bevorzugt sind  $R_3$  und  $R_4$  gleich H oder  $-CH_3$ , besonders bevorzugt H.  $R_5$  ist gleich H oder  $-CH_3$ , und  $R_6$  ist gleich einem n-aliphatischen, iso-aliphatischen, olefinischen, cycloaliphatischen, arylaliphatischen oder aromatischen ( $C_1-C_{30}$ )-Kohlenwasserstoffrest.

[0023] m und n sind wiederum die stöchiometrischen Koeffizienten betreffend die Ethylenoxideinheiten (EO) und Propylenoxideinheiten (PO). m und n betragen unabhängig voneinander 0 bis 500, bevorzugt 1 bis 30, wobei die Summe aus m und n im Mittel  $\geq 1$  sein muss. Die Verteilung der EO- und PO-Einheiten über die Makromonomerkette kann statistisch, blockartig, alternierend oder gradientenartig sein. Y steht für die obengenannten Brücken.

**[00241]** Insbesondere bevorzugte Makromonomeren haben die folgende Struktur gemäß Formel (II):

	Bezeichnung	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	m	n
5	®LA-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	3	0
10	LA-070-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	7	0
15	LA-200-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	20	0
20	LA-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Lauryl	25	0
25	T-080-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talg	8	0
30	T-080-acrylat	H	H	H	-Talg	8	0
35	T-250-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Talg	25	0
40	T-250-crotonat	-CH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	-Talg	25	0
45	OC-030-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	3	0
50	OC-105-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Octyl	10	5
55	Behenyl-010-metharyl	H	H	H	-Behenyl	10	0
60	Behenyl-020-metharyl	H	H	H	-Behenyl	20	0
65	Behenyl-010-senecionyl	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	-Behenyl	10	0
70	PEG-440-diacrylat	H	H	H	-Acryl	10	0
75	B-11-50-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Butyl	17	13
80	MPEG-750-methacrylat	H	H	-CH <sub>3</sub>	-Methyl	18	0
85	P-010-acrylat	H	H	H	-Phenyl	10	0
90	O-050-acrylat	H	H	H	-Oleyl	5	0

[0025] Bevorzugt beträgt das Molekulargewicht der Makromonomeren b) 200 g/mol bis 10<sup>6</sup> g/mol, besonders bevorzugt 150 bis 10<sup>4</sup> g/mol und insbesondere bevorzugt 200 bis 5000 g/mol.

[0026] Als Comonomere c) können alle olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, deren Reaktionsparameter eine Copolymerisation mit Acryloyldimethyltaurinsäure und/oder Acryloyldimethyltauraten in den jeweiligen Reaktionsmedien erlauben.

[0027] Bevorzugt Verwendung finden offenkettige N-Vinylamide, bevorzugt N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinylactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N, N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylaminomethylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat.

[0028] Zusätzlich können eine oder mehrere ungesättigte Carbonsäuren bzw. deren Salze in die Struktur einpolymerisiert sein. Insbesondere bevorzugt sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure.

[0029] Als Gegenionen der Säuren bevorzugt sind Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>)-Alkylreste handeln kann, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) -Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad Anwendung finden. Der Neutralisationsgrad der Carbonsäuren kann zwischen 0 und 100 % betragen.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform sind die erfundungsgemäßen Copolymeren vernetzt, d.h. sie enthalten Comonomere (Struktureinheit c) mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Vinylgruppen.

[0031] Bevorzugte Vernetzer sind Methylenbisacrylamid; Methylenbismethacrylamid; Ester ungesättigter Mono- und Polycarbonsäuren mit Polyolen, bevorzugt Diacrylate und Triacrylate bzw. -methacrylate, besonders bevorzugt Butanediol- und Ethylenglycoldiacrylat bzw. -methacrylat, Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und Allylverbindungen, bevorzugt Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetra-

allylethylendiamin; Allylester der Phosphorsäure; und/oder Vinylphosphonsäurederivate.

Besonders bevorzugt als Vernetzer ist Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) und Timethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA).

**[0032]** Mischungen von einfach vinylich ungesättigten Comonomeren mit mehrfach ungesättigten Comonomeren (Vernetzer) sind ebenfalls erfindungsgemäß.

**[0033]** Der Gewichtsanteil der Comonomeren (Struktureinheit c), bezogen auf die Gesamtmasse der erfindungsgemäßen Copolymeren, beträgt bevorzugt 0,01 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%.

**[0034]** Als Polymerisationsmedium können alle organischen oder anorganischen Lösungsmittel dienen, die sich bezüglich radikalischer Polymerisationsreaktionen weitestgehend inert verhalten und vorteilhafterweise die Bildung mittlerer oder hoher Molekulargewichte zulassen. Bevorzugt Verwendung finden Wasser, niedere Alkohole, bevorzugt Methanol, Ethanol, Propanole, iso-, sec.- und t-Butanol, insbesondere bevorzugt t-Butanol, Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und Mischungen der vorgenannten Verbindungen.

**[0035]** Die Polymerisationsreaktion erfolgt bevorzugt im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

**[0036]** Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen, mechanische Energie oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylmethyleketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Dilauroylperoxid (DLP) oder Azoinitiatoren, wie z.B. Azodisisobutyronitril (AIBN) verwendet werden. Ebenfalls geeignet sind anorganische Peroxyverbindungen, wie z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln (z.B. Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure, Eisen(II)-sulfat etc.) oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische oder aromatische Sulfonsäure (z.B. Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure etc.) enthalten.

**[0037]** Die Polymerisationsreaktion kann z.B. als Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation oder Gelpolymerisation geführt. Besonders vorteilhaft für das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Copolymeren ist die Fällungspolymerisation, bevorzugt in tert.-Butanol.

**[0038]** Erfindungsgemäß können die oben beschriebenen hydrophob modifizierten Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurat generell in allen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmitteln jeder Art eingesetzt werden. Bevorzugt werden sie eingesetzt als Verdicker in sauren Reinigungsmittelformulierungen für harte Oberflächen aus Keramik, Metall, Glas oder Kunststoff, beispielsweise in flüssigen Allzweckreinigern, im Sanitärbereich, beispielsweise Flüssigtoilettenstein, kalklösender Badreinigern, aber auch Geschirrspülmitteln. Des Weiteren sind sie geeignet für den Einsatz in Fleckensalzmittel, Flüssigwaschmitteln und Wäschebleichmittel.

**[0039]** Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions-, und Bleichmittel können in Form von wässrigen, wässrig/organischen, insbesondere wässrig/alkoholischen und organischen Formulierungen vorliegen. Weitere Ausführungsformen können sein: Emulsionen, Dispersionen, Gele und Suspensionen.

**[0040]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel eine saure Komponente.

In Betracht kommen organische oder anorganische Säuren, bevorzugt organische Säuren, insbesondere bevorzugt alpha-Hydroxsäuren und Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoësäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, saure Pflanzen- und/oder Fruchtextrakte und deren Derivate.

**[0041]** Des Weiteren können bevorzugte Ausführungsformen Oxidationsmittel, insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen, beispielsweise die Additionsverbindungen von Wasserstoffperoxid an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat enthalten oder Lösungen von Perborat oder Percarbonat gegebenenfalls auch Caroat enthalten.

**[0042]** Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können Oxidationsmittel in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 18 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 9 Gew.-% enthalten.

**[0043]** Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel können Tenside nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Natur sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in unterschiedlichen Mengen enthalten.

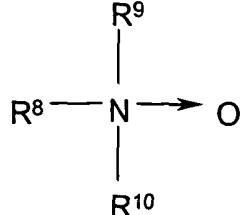
**[0044]** Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homogenverteilung des Ethylenoxides ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homogenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates")

aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

- 5 [0045] Darüber hinaus kommen erfundungsgemäß auch andere bekannte Typen von nichtionischen Tensiden in Frage, wie Polyethylen-, Polypropylen- und Polybutylenoxidaddukte von Alkylphenolen mit 6 bis 12 C-Atomen in der Alkylkette, Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einer hydrophoben Base, gebildet aus der Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol oder Additionsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Ethyldiamin.

10 [0046] Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide der Formel III

**[0046]** Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide der Formel III



eingesetzt werden, worin R<sup>8</sup> eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome; R<sup>9</sup> ist eine Alkylen- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon; R<sup>10</sup> ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die R<sup>10</sup>/R<sup>9</sup>-Gruppen können miteinander über ein Sauerstoffoder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

Diese Aminoxide umfassen besonders C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyldimethylaminoxide und C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

- [0047] Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mischungen auch anionische Tenside enthalten.

[0048] Als anionische Tenside kommen in Betracht vor allem geradkettige und verzweigte Alkylsulfate, -sulfonate, -carboxylate, -phosphate, Alkylestersulfonate, Arylalkylsulfonate, Alkylethersulfate und Mischungen aus den genannten Verbindungen. Im folgenden sollen einige der in Frage kommenden Typen von anionischen Tensiden näher beschrieben werden.

#### Alkylestersulfonate

- [0049]** Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO<sub>3</sub> sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettdervivate, wie z.B. Talg- oder Palmölfettsäure.

### Alkylsulfate

- [0050]** Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel  $\text{ROSO}_3\text{M}$ , worin R bevorzugt einen  $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyloder Hydroxylalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quartäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und quartäre Ammoniumkationen, abgeleitet von Alkylaminen wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin und deren Mischungen. Alkylketten mit  $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$  sind dabei bevorzugt für niedrige Waschtemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit  $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$  bevorzugt für höhere Waschtemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

### Alkylethersulfate

- [0051]** Die Alkylethersulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel  $\text{RO(A)}_m\text{SO}_3\text{M}$ , worin R einen unsubstituierten  $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 24 C-Atomen, bevorzugt einen  $\text{C}_{12}\text{-C}_{20}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propanoxyzugabe, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen

ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat(1,0)-sulfat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

**[0052]** Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>-Olefinsulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitaten, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenothersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinamate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkyloylglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>M<sup>+</sup> worin R ein C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein lösliches Salz bildendes Kation ist. Harzsäuren oder hydrierte Harzsäuren, wie Rosin oder hydriertes Rosin oder Tallölharze und Tallölharzsäuren sind ebenfalls einsetzbar. Weitere Beispiele sind in "Surface Active Agents and Detergents" (Vol. I und II, Schwartz, Perry und Berch) beschrieben. Eine Vielzahl solcher Tenside sind auch im US-Patent 3,929,678 beansprucht.

**[0053]** Beispiele für amphotere Tenside, die in den Formulierungen der vorliegenden Erfindung Einsatz finden können, sind vor allem solche, die breit als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen beschrieben werden, in denen der aliphatische Rest linear oder verzweigt sein kann und in denen einer der aliphatischen Substituenten zwischen 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und eine anionische, wasserlösliche Gruppe, wie z.B. Carboxy, Sulfonat, Sulfat, Phosphat oder Phosphonat enthält.

**[0054]** Weitere bevorzugte amphotere Tenside sind Alkyldimethylbetaine, Alkylamidobetaine und Alkyldipolyethoxybetaine mit einem Alkylrest, der linear oder verzweigt sein, mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen. Diese Verbindungen werden z.B. von der Clariant GmbH unter dem Handelsnamen Genagen® CAB vermarktet.

### 30 Hilfs- und Zusatzstoffe

**[0055]** Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Builder, Salze (Elektrolyte), Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestriermittel.

**[0056]** Als organische und anorganische Gerüststoffe eignen sich neutral oder insbesondere alkalisch reagierende Salze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe von Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. In nichtwässrigen Systemen werden bevorzugt Schichtsilikate eingesetzt. Zeolith und die Schichtsilikate können in einer Menge bis zu 20 Gew.-% im Mittel enthalten sein. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Percarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitriloacetat (NTA), Ethylendiamintetraessigsäure, sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist. Analog hierzu können auch polymere Carboxylate und deren Salze eingesetzt werden. Hierzu gehören beispielsweise die Salze homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymeren der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50% bis 10% Maleinsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekulmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylathers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekulmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

**[0057]** Als Elektrolyt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Salze. Bei den Salzen handelt es sich um heteropolare Verbindungen, an deren Kristallgitter mindestens eine von Wasserstoff-Ionen verschiedene Kationen-Art und mindestens eine von Hydroxidionen verschiedene Anionen-Art beteiligt sind. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel anorganische Salze, besonders bevorzugt Ammoniumoder Metallsalze, bevorzugt von Halogeniden, Oxiden, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Phosphaten, Sulfaten, Nitraten, insbesondere bevorzugt Natriumchlorid; und/oder organische Salze, bevorzugt Ammonium- oder Metallsalze, bevorzugt der Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure,

Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Fumarsäure, Retinoesäure, Sulfonsäuren, Benzoesäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure.

Die Salze sind bevorzugt von ein- oder mehrwertigen Säuren und Basen abgeleitet, bevorzugt von einwertigen Säuren und/oder einwertigen Basen. Besonders bevorzugt sind Natrium-, Kalium und Ammoniumsalze.

5 Als Elektrolyt können die Mittel auch Mischungen verschiedener Salze enthalten. Die Mittel enthalten die Elektrolyte üblicherweise in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

[0058] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxylate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0059] Die Flüssigwaschmittel können optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

[0060] Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und weitere Verdickungsmitteln eingestellt werden.

20 [0061] Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettige und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1, wobei die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

30 Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langketten Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder KaliumSalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

35 [0062] Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Ihr Anteil kann 0,2 bis 1 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägersubstanzen adsorbiert werden und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

[0063] Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphorsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP), bevorzugt in Gewichtsmengen von 0,1 bis 1,0 wt% eingesetzt werden.

[0064] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Penthadiol oder Sorbinsäure.

[0065] Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

[0066] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Waserglas) zum Einsatz.

Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

50 [0067] Die erfindungsgemäßen Mittel sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 2 bis 12, bevorzugt pH 2,1 bis 7,8, besonders bevorzugt 2,2 bis 6,5 eingestellt.

[0068] Durch Einsatz von hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren gelang es, Formulierungen mit einem pH Wert von < 5 auf Viskositäten oberhalb von 100 mPas zu verdicken. Diese Formulierungen bringen einerseits den Vorteil, dass die Viskosifizierung ein "Verspritzen" des Reinigungsmittels verhindert und dadurch eine sicherere Verwendung gewährleistet. Zudem sorgt die erhöhte Viskosität für ein langsameres Ablaufen des Reinigers von den Oberflächen und garantiert damit eine längere Einwirkzeit. Durch die breite pH-Toleranz der eingesetzten Polymere ist es erstmals möglich stärkere organische Säuren wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure, alpha-Hydroxycarbonsäuren und Oxalsäure in freier Form zu verwenden. Eine verbesserte Wirksamkeit speziell gegen Kalk-

beläge kann damit erzielt werden.

**[0069]** In den besagten Formulierungen werden hydrophob modifizierte Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt wird mit einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% gearbeitet. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%. Je nach eingesetzter Polymermenge kann die Viskosität der resultierenden Gele zwischen 100 und 100.000 mPas liegen.

**[0070]** Flüssige Reinigungsgele enthaltend Wasser/organische Lösungsmittel-Gemische Die Verdickung von organischen Lösungsmitteln, speziell Alkoholen, in Kombination mit anionischen und nichtionischen Tensiden und anderen Formulierungsbestandteilen ist durch den Einsatz von hydrophob modifizierten, Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren leicht möglich. Einschränkend muss angemerkt werden, dass lediglich wasserkompatible organische Lösungsmittel im Sinne der Erfindung sind. Als nicht limitierende Beispiele können Ethanol, Propanol, Isopropanol, DMSO, NMP, Aceton, Methanol und Butanol genannt werden. Die resultierenden Gele können zwischen 0,1 und 90 Gew.-% organischen Lösungsmittelanteil enthalten. Bevorzugt wird ein Anteil von 5 bis 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Gele mit einem Gehalt an organischen Lösungsmitteln von 20 bis 60 Gew.-%. Allgemein werden hydrophob modifizierte Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren in diesen Formulierungen in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt wird mit einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% gearbeitet. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%. Dabei können die Viskositäten der resultierenden Reinigergele enthaltend organische Lösungsmittel zwischen 100 und 100.000 mPas variieren, je nach eingesetzter Polymermenge.

**[0071]** Als Einsatzgebiet können auch hier die Reinigung "fettverkrusteter" harter Oberflächen wie Kacheln, Glas oder Keramik oder Metall genannt werden. Mögliche erfindungsgemäße Einsatzgebiete sind beispielsweise Badreiniger, Glasreiniger, und Bodenreiniger.

#### Flüssige, Desinfektionsmittel enthaltende Reinigungsgele

**[0072]** Desinfektionsgele spielen im Hygienebereich eine große Rolle und erfreuen sich am Markt seit einigen Jahren steigender Beliebtheit. Speziell Gele in der Verwendung als "flüssige Toilettensteine" sind im sanitären Bereich seit Jahren auf dem Vormarsch.

**[0073]** Die Verdickung von wässrigen Desinfektionslösungen durch herkömmliche Verdicker auf Basis von Celluloseethern oder Polyacrylsäuren erfordert teilweise eine hohe Einsatzkonzentration dieser Polymere und ist zudem auf den neutralen bis schwach sauren pH-Bereich beschränkt.

**[0074]** Durch Einsatz von hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren kann diese Limitierung beseitigt werden. Es ist erstmals möglich, flüssige Desinfektionsmittel enthaltende Reinigungsgele mit sauren Formulierungsbestandteilen wie Fruchtsäure oder alpha-Hydroxycarbonsäuren zu kombinieren und damit neben der antiseptischen auch noch eine "kalklösende" Wirkung zu erzielen.

**[0075]** In den besagten Formulierungen werden hydrophob modifizierten, Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt wird mit einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% gearbeitet. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 0,2 bis 2 Gew.-%. Je nach eingesetzter Polymermenge kann die Viskosität der resultierenden Gele zwischen 100 und 100.000 mPas liegen.

Verdickung saurer Peroxid enthaltender Lösungen mit hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymeren

**[0076]** Für flüssige Formulierungen von Peroxidlösungen ist es wünschenswert diese zu verdicken. Dadurch wird die Handhabung vereinfacht und sicherer gestaltet. Erfindungsgemäße Formulierungen können organische oder anorganische Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid oder eine Mischung dieser enthalten. Bei verschiedenen Anwendungen ist es wünschenswert, dass die Peroxidlösungen auf dem Untergrund haften und nicht Ablaufen, damit die Wirkung zur vollen Entfaltung kommen kann. Jedoch lassen sich Lösungen von Peroxid mit herkömmlichen Verdickern nur schwer über einen längeren Zeitraum verdicken bzw. stabilisieren. Der Grund ist darin zu suchen, dass eine Wasserstoffperoxidlösung bei neutralen bzw. nur schwach sauren pH-Werten bereits vergleichsweise instabil ist. Bei dem Zerfall werden auch die Verdicker angegriffen und die Viskosität baut über die Zeit stark ab. Dadurch kommt es zusätzlich zu einem erheblichen Verlust der Wasserstoffperoxidaktivität Bei sauren pH-Werten ist der Zerfall von Wasserstoffperoxid stark retardiert, jedoch bricht die Verdickungsleistung von Verdickern auf Acrylsäurebasis bei pH-Werten < 5,5 zusammen.

Der Einsatz von erfindungsgemäßen, hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymeren in Bleichlösungen verdickt die Formulierung auch bei pH-Werten deutlich unterhalb des Schwellenwertes von pH 5. Die Verdickungsleistung der erfindungsgemäßen Polymere bleibt in einem pH-Wert-Intervall von 1,5 bis 9 nahezu konstant. Es sind mit den erfindungsgemäßen Verdickern daher sogar Formulierungen mit pH-Werten um pH 2 zugänglich. In diesem pH-Bereich findet über normale Lagerzeiträume kein merklicher Zerfall von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> statt, was zu Folge hat, dass die erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymere nicht angegriffen und zerstört werden und somit die Viskosität der erfindungsgemäßen Formulierung nahezu konstant bleibt.

Im folgenden werden zur Illustration der Erfindung einige nicht beschränkende Einsatzmöglichkeiten von solchen sauren verdickten Wasserstoffperoxidlösungen dargestellt:

[0077] Bleichlösungen z.B. für die Reinigung von Wäsche (flüssiges Fleckensalz) oder Geschirr:

Eine Lösung von 0,1 bis 30 %ww H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bevorzugt von 1 bis 15 %ww, besonders bevorzugt von 3 bis 10 %ww lässt sich mittels erfindungsgemäßer hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltauratpolymere bei pH-Werten < 5 verdicken. Auch bei erhöhten Lagertemperaturen wird eine über Monate stabile Viskosität gefunden. Durch die Verdickung der Bleichlösung wird es dem Anwender erleichtert, die optimale Dosierung einzustellen. Die Lösung verspritzt nicht und die Handhabung wird dadurch sicherer.

[0078] Peroxidhaltige Reiniger können z. B. im Bereich der Reinigung harter Oberflächen im Hygiene- oder Sanitärbereich eingesetzt werden. In diesem Fall können Formulierungen hergestellt werden, die auch anionische und nichtionische Tenside enthalten. Sehr nützlich sind solche Mittel, beispielsweise für die Reinigung von Toiletten. Der peroxidhaltige Reiniger haftet an der Keramik und kann so seine reinigende und desinfizierende Wirkung optimal entfalten.

[0079] Gel bzw. Flüssigkeit gefüllte Dauerreiniger (Flüssigtoilettensteine) zum Einhängen in den Spülkasten oder das WC-Becken können mit einer ähnlichen Formulierung realisiert werden. Ein Teil der gelartig verdickten Lösung wird bei jedem Spülvorgang mit dem Wasserstrom im Becken verteilt und sorgt so für eine reinigende und desinfizierende Wirkung. Mit den erfindungsgemäßen hydrophob modifizierten Acryloyldimethyltaurat Polymeren sind klare Formulierungen zugänglich, die dem heutigen Trend nach klaren Formulierungen und transparenten Verpackungen entsprechen.

[0080] Die nachfolgenden Beispiele und Anwendungen sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken (bei allen Prozentangaben handelt es sich um Gew.-%).

[0081] Polymer A ist Poly[acryloyldimethyltaurinsäureammoniumsalz-co-Genapol-T-250-methacrylat-co-Trimethylolpropantrimethacrylat], Mw 570.000 g/mol.

[0082] Polymer B ist Poly[acryloyldimethyltaurinsäurenatriumsalz-co-Genapol-070-acrylat], Mw 1.000.000 g/mol.

[0083] Polymer C ist Poly[acryloyldimethyltaurinsäureammoniumsalz-co-Vinylformamid-co-MPEG 750-methacrylat-co-Trimethylolpropantriacylat], Mw 1.500.000 g/mol.

Flüssige Reinigungsgele mit pH< 5 für harte Oberflächen

[0084] Alle Formulierungen enthalten zusätzlich, je nach Bedarf, Konservierungsmittel, Farbstoff und/oder Parfüm.

1. Formulierung Liquid Bleach Booster (flüssige Fleckensalze)

[0085]

35	1,5 %	Lineares Alkylbenzolsulphonat
	2,5 %	Genapol OA 070
	6,6 %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	0,2 %	Phosphonat
40	88,7 %	Wasser
	0,5 %	Polymer A
	pH (1 g/l)	4,3
	2,2 %	Laurylsulfat
	4,5 %	Genapol OA 070
	7,0 %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
45	0,5 %	Phosphonat
	85,3 %	Wasser
	0,5 %	Polymer B
	pH (1g/l)	4,8
	Viskosität	300 mPas

[0086] Typische Viskositäten von hochkonzentrierten Formulierungen liegen im Bereich von 700 - 1000 mPas, typische Viskositäten von Gelen liegen im Bereich von 2000 - 3000 mPas.

[0087] Liquid Bleach Booster werden zusätzlich zum Waschmittel in die Waschmaschine dosiert, um die Fleckentfernung zu verbessern. Sie können auch zur Vorbehandlung direkt auf das Gewebe auf den Fleck aufgetragen werden.

Die höhere Viskosität täuscht eine höhere Aktivität vor. Bei Direktauftrag kann auch ein gezielteres Aufbringen ermöglicht werden.

## EP 1 400 583 A1

### 2. Formulierung Hard Surface Cleaner Gel mit Bleiche

[0088]

5	6,7 %	Genapol UD 080
	0,4 %	Seife
	0,8 %	Soda
	6,2 %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	0,3 %	Phosphonat
10	85,2 %	Wasser
	0,4 %	Polymer A
	pH (1 g/l)	5,0
15	Viskosität	250 mPas

### 3. Formulierung Klarspüler-Gel für Automatic Dishwashing

[0089]

20	14,0 %	Genapol 2909
	3,0 %	Citronensäure
	5,0 %	Cumolsulphonat
25	77,5 %	Wasser
	0,5%	Polymer C
	pH (1 g/l)	2,8
	Viskosität	2000 mPas

### 4. Formulierung Maschinengeschirrspülmittel-Gel

[0090]

35	1,0 %	Genapol 2544
	2,1 %	Soda
	32,9 %	Citrat/Citronensäure
	0,3 %	Monopropylenglykol
	0,5 %	Polymer A
40	63,2 %	Wasser
	pH (1 g/l)	5,9
	Viskosität	7 mPas

### 5. Formulierung saurer Badreiniger

[0091]

45	1,7 %	Hostapur SAS 60
	4,0 %	Genapol UD 080
	2,0 %	Sokalan CP 45
50	0,5 %	Propylenglykolmonobutylether
	0,3 %	Milchsäure
	2 %	Polymer A
	89,6 %	Wasser
55	pH (1 g/l)	3,3
	Viskosität	500 mPas
	4,4 %	Laurylsulfat

(fortgesetzt)

5	1,4 %	Seife
	3,9 %	Genaminox LA
	9,8 %	Citrat/Citonensäure
	3,3 %	Propylenglykolmonobutylether
	0,45 %	Polymer C
10	76,75 %	Wasser
	pH (1 g/l)	3,7
	Viskosität	< 3000 mPas
	2,3 %	Sandosan LNBA
	2,5 %	Genapol UD 080
15	2,0 %	Propylenglykolmonobutylether
	2 %	Polymer B
	91,2 %	Wasser
	pH (1 g/l)	3,3
	Viskosität	> 2000 mPas

20 6. Formulierung Saurer Reiniger (klar)

**[0092]**

25	6,5 %	Hostapur SAS 60
	1,8 %	Genapol LA 070
	18,0 %	Citronensäure
	2,4 %	Natriumchlorid
	1 %	Polymer A
30	71,3 %	Wasser
	pH (1 g/l)	2,0
	Viskosität	> 2000 mPas

35 [0093] Diese Formulierung müsste noch weiter verdickt werden. Vorteil wäre Vortäuschung einer höheren Aktivität und längere Einwirkzeit/langsamere Ablaufzeit an senkrechten Oberflächen.

[0094] Als Einsatzgebiete für Flüssig-Reinigergele mit pH-Werten &lt; 5 können beispielhaft die Fußboden— und die Kachelreinigung, die Wannen- und Armaturenreinigung und die Toilettenreinigung aufgezählt werden.

40 **Patentansprüche**

1. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend amphiphile Copolymere, die Struktur-einheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus
  - a) Acryloyldimethyltaurinsäure in freier, teil- oder vollneutralisierter Form mit einoder zweiwertigen anorgani-schen oder organischen Kationen, und
  - b) mindestens einem hydrophoben Comonomer auf Basis von ethylenisch ungesättigten Polyalkylenalkoxy-laten, und gegebenenfalls
  - c) weiteren, von a) und b) verschiedene, mindestens einfach vinylisch ungesättigten Comonomeren.
2. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach Anspruch 1, worin die Copolymere ein Mole-kulargewicht  $M_w$  von  $10^3$  g/mol bis  $10^9$  g/mol aufweisen.
3. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Acryloyldi-methyltaurate (Struktureinheit a)  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ , Monoalkylammonium-, Dialkylam-

monium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze sind, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um ( $C_1$ - $C_{22}$ )-Alkyreste handelt, die gegebenenfalls mit bis zu 3 ( $C_2$ - $C_{10}$ )-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können.

- 5     4. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymeren der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-% beträgt.
- 10    5. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin als Makromonomere b) Verbindungen gemäß Formel (I) eingesetzt werden

$$R^1 - Y - [(A)_v - (B)_w - (C)_x - (D)_z] - R^2 \quad (I)$$

15    worin  
 $R^1$  eine polymerisationsfähige Funktion aus der Gruppe der vinylisch ungesättigten Verbindungen ist, die zum Aufbau polymerer Strukturen auf radikalischem Wege geeignet ist,  
 $R^2$  ein linearer oder verzweigter aliphatischer, olefinischer, cycloaliphatischer, arylaliphatischer oder aromatischer ( $C_1$ - $C_{50}$ )-Kohlenwasserstoffrest, OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oder gleich der Struktureinheit [-Y-R<sup>1</sup>] ist,  
20    Y für -O-, -C(O)-, -C(O)-O-, -S-, -O-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>2</sub>OH, -O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>O-, -O-SO<sub>2</sub>-O-, -O-SO-O-, -PH-, -P(CH<sub>3</sub>)-, -PO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, -NH- und -N(CH<sub>3</sub>)- steht,  
25    A, B, C und D von Acrylamid, Methacrylamid, Ethylenoxid, Propylenoxid, AMPS, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Maleinsäure, Vinylacetat, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren, Isobuten, Diethylacrylamid und Diisopropylacrylamid abgeleitet sind,  
v, w, x und z unabhängig voneinander 0 bis 500 betragen, wobei die Summe der vier Koeffizienten im Mittel  $\geq 1$  sein muss.

30    6. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin das Molekulargewicht der Makromonomeren b) 200 g/mol bis 10<sup>6</sup> g/mol beträgt.

35    7. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, worin als Comonomere c) olefinisch ungesättigten Monomere eingesetzt werden, ausgewählt aus N-Vinylformamid (VIFA), N-Vinylmethylformamid, N-Vinylmethylacetamid (VIMA) und N-Vinylacetamid; cyclischen N-Vinylamide (N-Vinyllactame) mit einer Ringgröße von 3 bis 9, bevorzugt N-Vinylpyrrolidon (NVP) und N-Vinylcaprolactam; Amide der Acryl und Methacrylsäure, bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Diethylacrylamid und N,N-Diisopropylacrylamid; alkoxylierte Acryl- und Methacrylamide, bevorzugt Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxymethylmethacrylamid, Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxypropylmethacrylamid und Bernsteinsäuremono[2-(methacryloyloxy)ethylester]; N,N-Dimethylaminomethacrylat; Diethylaminomethylmethacrylat; Acryl- und Methacrylamidoglykolsäure; 2- und 4-Vinylpyridin; Vinylacetat; Methacrylsäureglycidylester; Styrol; Acrylnitril; Stearylacrylat; Laurylmethacrylat.

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 03 01 8755

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 02 44230 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); B) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Ansprüche 1-18; Beispiel 3 *	1-7	C11D3/37
X	WO 02 44270 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); S) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Beispiel 9 *	1-7	
X	WO 02 44268 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); M) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Ansprüche 1-9; Beispiel 1 *	1-7	
X	WO 02 43689 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE)) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Beispiel 9 *	1-7	
X	WO 02 44271 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); K) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Seite 22; Beispiele 53-56 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) C11D
X	WO 02 44225 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); G) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Beispiel 1 *	1-4,7	
X	WO 02 44229 A (LOEFFLER MATTHIAS ;MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); G) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Beispiel 6 *	1-4,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	22. Januar 2004	Richards, M	
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			

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

EP 03 01 8755

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.

22-01-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0244230	A	06-06-2002	10059818 A1	13-06-2002
			10059819 A1	13-06-2002
			10059822 A1	13-06-2002
			10059821 A1	13-06-2002
			10059824 A1	13-06-2002
			10059823 A1	13-06-2002
			10059827 A1	20-06-2002
			10059826 A1	13-06-2002
			10059825 A1	13-06-2002
			10059833 A1	13-06-2002
			10059831 A1	13-06-2002
			10059832 A1	13-06-2002
			10059830 A1	13-06-2002
			10059829 A1	13-06-2002
			10059828 A1	13-06-2002
			10127876 A1	12-12-2002
			0115764 A	16-09-2003
			0115836 A	16-09-2003
			0244230 A2	06-06-2002
			0243688 A2	06-06-2002
			1339382 A2	03-09-2003
			1354001 A2	22-10-2003
			JP 2002201110 A	16-07-2002
			JP 2002327102 A	15-11-2002
			BR 0115816 A	16-09-2003
			WO 0244271 A2	06-06-2002
			EP 1339792 A2	03-09-2003
			JP 2002241216 A	28-08-2002
			BR 0115804 A	16-09-2003
			WO 0243686 A2	06-06-2002
			EP 1357893 A2	05-11-2003
			JP 2002205915 A	23-07-2002
			BR 0115810 A	16-09-2003
			WO 0244231 A1	06-06-2002
			EP 1339766 A1	03-09-2003
			JP 2002201111 A	16-07-2002
			BR 0115806 A	16-09-2003
			WO 0244267 A2	06-06-2002
			EP 1339789 A2	03-09-2003
			JP 2002205936 A	23-07-2002
			WO 0243687 A2	06-06-2002
			JP 2002205931 A	23-07-2002
			BR 0115845 A	07-10-2003
			WO 0243677 A2	06-06-2002
			EP 1345575 A2	24-09-2003
			JP 2002265336 A	18-09-2002

EPO FORM P0461

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

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

EP 03 01 8755

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.

22-01-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0244230	A		BR 0115843 A WO 0243689 A2 EP 1339383 A2 JP 2002265321 A	07-10-2003 06-06-2002 03-09-2003 18-09-2002
WO 0244270	A	06-06-2002	DE 10059825 A1 BR 0115764 A BR 0115805 A WO 0244230 A2 WO 0244270 A2 EP 1354000 A2 EP 1354001 A2 JP 2002326907 A JP 2002327102 A	13-06-2002 16-09-2003 16-09-2003 06-06-2002 06-06-2002 22-10-2003 22-10-2003 15-11-2002 15-11-2002
WO 0244268	A	06-06-2002	DE 10059829 A1 BR 0115839 A WO 0244268 A1 WO 0244230 A2 EP 1339790 A1 EP 1354001 A2 JP 2002201238 A JP 2002327102 A	13-06-2002 16-09-2003 06-06-2002 06-06-2002 03-09-2003 22-10-2003 19-07-2002 15-11-2002
WO 0243689	A	06-06-2002	DE 10059826 A1 BR 0115764 A BR 0115843 A WO 0244230 A2 WO 0243689 A2 EP 1339383 A2 EP 1354001 A2 JP 2002265321 A JP 2002327102 A	13-06-2002 16-09-2003 07-10-2003 06-06-2002 06-06-2002 03-09-2003 22-10-2003 18-09-2002 15-11-2002
WO 0244271	A	06-06-2002	DE 10059819 A1 BR 0115764 A BR 0115816 A WO 0244230 A2 WO 0244271 A2 EP 1354001 A2 EP 1339792 A2 JP 2002327102 A JP 2002241216 A	13-06-2002 16-09-2003 16-09-2003 06-06-2002 06-06-2002 22-10-2003 03-09-2003 15-11-2002 28-08-2002
WO 0244225	A	06-06-2002	DE 10059831 A1 BR 0115813 A	13-06-2002 16-09-2003

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

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

EP 03 01 8755

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.

22-01-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0244225 A		WO 0244225 A2 WO 0244230 A2 EP 1339764 A2 EP 1354001 A2 JP 2002201234 A JP 2002327102 A	06-06-2002 06-06-2002 03-09-2003 22-10-2003 19-07-2002 15-11-2002
WO 0244229 A	06-06-2002	DE 10059830 A1 WO 0244229 A1 WO 0244230 A2 EP 1339765 A1 EP 1354001 A2 JP 2002201224 A JP 2002327102 A	13-06-2002 06-06-2002 06-06-2002 03-09-2003 22-10-2003 19-07-2002 15-11-2002