



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.11.2004 Patentblatt 2004/47

(51) Int Cl.⁷: **C11D 3/37**

(21) Anmeldenummer: **04011034.8**

(22) Anmeldetag: 10.05.2004

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

- **Kayser, Christoph Dr.**
55127 Mainz (DE)
- **Morschhäuser, Roman Dr.**
55122 Mainz (DE)

(30) Priorität: 16.05.2003 DE 10322269

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

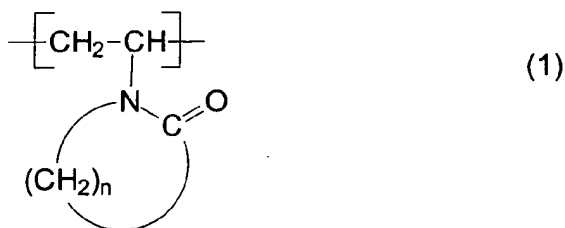
(72) Erfinder:
• **Himmrich, Johannes Dr.**
65817 Eppstein (DE)

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

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

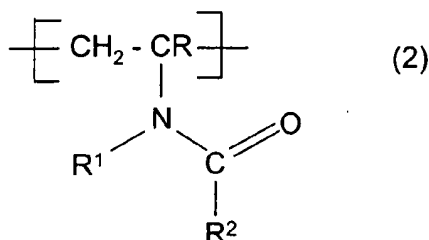
(57) Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend Copolymere, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

a1) 1 bis 50 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1)



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 9 bedeutet
oder

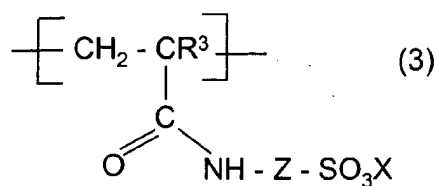
a2) 1 bis 50 Gew.-% einer Mischung der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1) und der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (2)



EP 1 477 553 A1

wobei R, R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit jeweils 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, bedeuten und

b) 49,99 bis 98,99 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (3)



worin R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Z (C₁-C₈)-Alkylen, n eine ganze Zahl von 2 bis 9 und X bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, NH₄⁺, Monoalkyl-ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann, bedeuten und

c) 0,01 bis 8 Gew.-% vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend Copolymere 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 auf, insbesondere eine hohe Stabilität von hydrolyseempfindlichen Komponenten, beispielsweise bei Oxidationsmitteln in den Formulierungen, bevorzugt in sauren Formulierungen 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 Gelbildnern 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 Produkte auf den Neutral- bzw. schwach sauren Bereich einschränkt.

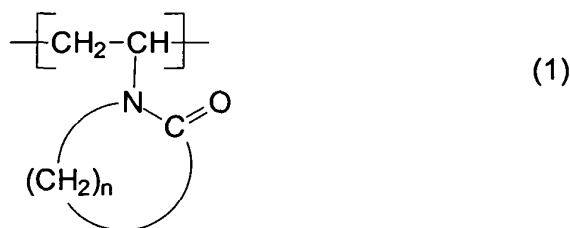
[0004] Aufgabe vorliegender Erfindung war es demzufolge, einen Verdicker für Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen zu finden, der auch im sauren Milieu unter pH 5 seine Wirksamkeit nicht verliert.

[0005] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dieser gravierende Nachteil durch den Einsatz von Copolymeren auf Basis von Acryloyldimethyltaurat, deren Herstellung in EP-1 116 733 beschrieben ist, beseitigt werden kann.

[0006] 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 (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.

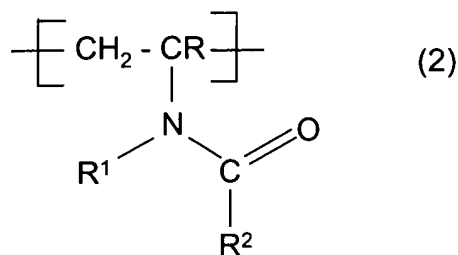
[0007] Gegenstand der Erfindung sind flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend Copolymere, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

a1) 1 bis 50 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1)

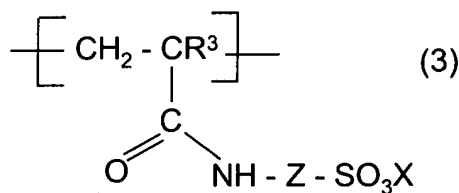


wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 9 bedeutet oder

a2) 1 bis 50 Gew.-% einer Mischung der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1) und der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (2)



wobei R, R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit jeweils 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, bedeuten und
b) 49,99 bis 98,99 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (3)



worin R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Z (C₁-C₈)-Alkylen, n eine ganze Zahl von 2 bis 9 und X bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, NH₄⁺, Monoalkyl-ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann, bedeuten und
c) 0,01 bis 8 Gew.-% vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

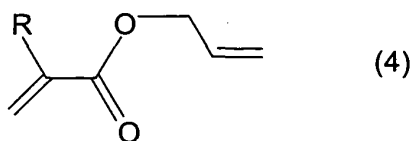
[0008] Das Mischungsverhältnis betreffend Struktureinheit a2) kann innerhalb beliebiger Grenzen variieren.

[0009] Bevorzugte Copolymere enthalten 2 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, der Struktureinheiten a1) oder a2), bevorzugt der Struktureinheit a2), 69,5 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 84,5 bis 96,5 Gew.-%, der Struktureinheit b) und 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, der Struktureinheit c).

[0010] Besonders bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (1) leiten sich vom N-Vinylpyrrolidon ab.

[0011] Als Struktureinheit gemäß Formel (3) eignen sich bevorzugt Alkali-/Erdalkali, bevorzugt Ammoniumsalze der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure, besonders bevorzugt das NH₄⁺-Salz. Zusätzlich können auch ein bis dreifach ethoxylierte Ammoniumverbindungen mit unterschiedlichem Ethoxylierungsgrad als Gegenion eingesetzt werden. Die vernetzenden Struktureinheiten c) leiten sich bevorzugt ab von Acryl- oder Methacrylsäureallylester, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropanmethacrylat, Dipropylenglykoldiallylether, Polyglykoldiallylether, Triethylenglykoldivinylether, Hydrochinondiallylether, Tetraallyloxyethan oder anderen Allyl- oder Vinylethern multifunktioneller Alkohole, Tetraethylenglykoldiacrylat, Triallylamin, Trimethylolpropaniallylether, Methylenbisacrylamid und/oder Divinylbenzol. Besonders bevorzugt sind Acrylsäureallylester, Methacrylsäureallylester, Trimethylolpropantriacyrat und/oder Trimethylolpropanmethacrylat.

Insbesondere bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen ab von Monomeren der allgemeinen Formel (4)



worin R Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeutet.

[0012] Die Herstellung der Copolymere erfolgt durch Polymerisationsreaktion, z.B. durch Fällungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation, Lösungspolymerisation oder Gelpolymerisation, wobei besonders vorteilhaft für das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäß eingesetzten Copolymere die Fällungspolymerisation ist. Wie in EP-1 116 733 beschrieben, werden dabei die Monomeren entsprechend den Formeln (1), (2) und (3) in einem protischen Lösungsmittel, bevorzugt tert.-Butanol gelöst oder dispergiert. Anschließend werden zu dieser Lösung oder Dispersion ein oder mehrere Vernetzer c) gegeben und die Polymerisation in bekannter Weise durch Zugabe einer radikalbildenden Verbindung gestartet.

Die Polymerisationsreaktion erfolgt vorzugsweise in einem wasserlöslichen Alkohol oder einem Gemisch mehrerer Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise in tert.-Butanol. Der Wassergehalt des Alkohols oder Alkoholgemisches

sollte 10 Gew.-% nicht überschreiten, da sonst im Verlauf der Polymerisation eine Klumpenbildung auftreten kann. Die Wahl der Art und der Menge des Lösungsmittels sollte so erfolgen, dass das Salz der Acrylamidoalkylsulfonsäure entsprechend Formel (3), insbesondere der 2-Acrylamido-2-methyl-propan-sulfonsäure, darin weitgehend löslich oder dispergierbar ist. Unter weitgehend löslich oder dispergierbar ist zu verstehen, dass sich auch nach Abstellen des Rührwerks kein festes Material aus der Lösung oder Dispersion absetzt. Das im Verlaufe der Reaktion entstehende Polymerisat soll hingegen in dem gewählten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch weitgehend unlöslich sein. Unter weitgehend unlöslich ist hierbei zu verstehen, dass im Verlauf der Polymerisation eine gut rührbare, breiige Polymerpaste entsteht, in der sich keine Klumpen oder Verklebungen bilden. Das durch Absaugen der Paste erhältliche Filtrat sollte einen Feststoffgehalt von maximal 5 Gew.-% aufweisen. Sind die Copolymere in stärkerem Ausmaß im gewählten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch löslich, kann es beim Trocknen der Polymerisatpaste zu Verklumpungen kommen.

Die Polymerisationsreaktion selbst wird in an sich bekannter Weise durch radikalbildende Verbindungen wie Azoinitiatoren (z.B. Azobisisobutyronitril), Peroxide (z.B. Dilaurylperoxid) oder Persulfate im Temperaturintervall von 20 bis 120°C, vorzugsweise zwischen 40 und 80°C, gestartet und über einen Zeitraum von 30 Minuten bis mehrere Stunden fortgeführt.

Das Eigenschaftsprofil der Copolymere lässt sich durch Variation des oben Mischungsverhältnisses der Monomere sowie der Vernetzer variieren. So kann z.B. durch den verstärkten Einbau von Acrylamidosulfonsäure/-salz die verdickende Wirkung der Polymerisate verbessert werden. Durch Einbau von mehr cyclischem N-Vinylcarbonsäureamid wird dagegen die Elektrolytverträglichkeit der Polymerisate und deren Löslichkeit in nicht-wässrigen Systemen verbessert.

[0013] Besonders bevorzugt werden als Acrylamidopropylsulfonsäure-Salze die Alkali-, Erdalkali, besonders bevorzugt NH_4^+ -Salze einpolymerisiert. Anstelle der Ammoniumsalze kann man auch die freien Acrylamidopropylsulfonsäuren einsetzen und vor der Zugabe der restlichen Monomere durch Einleiten von Ammoniak die Ammoniumsalze erzeugen.

[0014] Die erfindungsgemäß in Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzten Copolymere 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.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, an Copolymeren.

[0015] Es sollte angemerkt werden, dass auch Mischungen von zwei oder mehreren der oben genannten Verbindungen erfindungsgemäß sind.

[0016] Erfindungsgemäß können die oben beschriebenen Copolymere 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.

[0017] 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.

[0018] 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-Hydroxysäuren und Säuren ausgewählt aus Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Brenztraubensäure, Oligooxa Mono- und Dicarbonsäuren, Fumarsäure, Retinoesäure, aliphatische und organische Sulfonsäuren, Benzoessäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Galacturonsäure, saure Pflanzen- und/oder Fruchtextrakte und deren Derivate.

[0019] Des weiteren können bevorzugte Ausführungsformen Bleich- und Desinfektionsmittel, beispielsweise Chlor oder Brom freisetzende Substanzen oder organische oder anorganische Peroxide enthalten.

[0020] Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydanthoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Wasserfreie, wasserlösliche anorganische Salze sind ebenfalls als Bleichmittel geeignet, so z.B. Lithium-, Natrium-, oder Calciumhypochlorit und -hypobromit. Chloriertes Trinatriumphosphat kommt ebenfalls in Betracht.

Organische Persäuren und Diacylperoxide, beispielsweise Peroxybenzoessäure und deren am Benzolring substituierte Analoga, aliphatische und substituierte aliphatische Monoperoxysäuren, beispielsweise Peroxylaurinsäure oder Per-

oxystearinsäure, Alkyldiperoxysäuren und Aryldiperoxysäuren wie 1,12-Diperoxydodecansäure, 1,9-Diperoxybrassyldisäure, Diperoxysebacylsäure, Diperoxyisophthalsäure, sowie Dibenzoylperoxid.

Zu den anorganischen Peroxyverbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind, zählen beispielsweise Monopersulfate, Perborate und Percarbonate. Die anorganischen Peroxyverbindungen werden in der Regel als Alkalisalze eingesetzt, vorzugsweise als Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze.

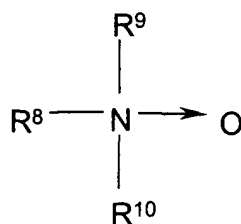
[0021] Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können Bleich- und Desinfektionsmittel in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 18 Gew.-%, insbesondere 1,5 bis 9 Gew.-% enthalten.

[0022] Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel können Tenside nichtionischer, anionischer, kationischer oder amphoterer Natur sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in unterschiedlichen Mengen enthalten.

[0023] Bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkoholoxethylate mit ca. 1 bis ca. 25 mol Ethylenoxid. Die Alkylkette der aliphatischen Alkohole kann linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein, und enthält im allgemeinen von 8 bis 22 Kohlenstoffatome. Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Die Alkylkette kann gesättigt oder auch ungesättigt sein. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Typs sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C₁₁-C₁₅ linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C₁₂-C₁₄ linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molgewichtsverteilung). Ebenfalls unter diese Produktklasse fallen die Genapol™-Marken der Clariant GmbH.

Darüber hinaus kommen erfindungsgemäß 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 Ethylen-diamin.

[0024] Des weiteren können semipolare nichtionische Tenside, beispielsweise Aminoxide der Formel III



eingesetzt werden, worin R⁸ eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenolgruppe oder Mischungen hiervon darstellt mit einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatome; R⁹ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon; R¹⁰ ist eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten. Die R¹⁰/R⁹-Gruppen können miteinander über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom verbunden sein und somit einen Ring bilden.

Diese Aminoxide umfassen besonders C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide.

[0025] Anstelle oder zusätzlich zu den nichtionischen Tensiden können die erfindungsgemäßen Mischungen auch anionische Tenside enthalten.

[0026] 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

[0027] Alkylestersulfonate stellen lineare Ester von C₈-C₂₀-Carboxylsäuren (d.h. Fettsäuren) dar, die durch SO₃ sulfoniert werden, wie in "The Journal of the American Oil Chemists Society", 52 (1975), pp. 323-329 beschrieben. Geeignete Ausgangsmaterialien sind natürliche Fettderivate, wie z.B. Talg- oder Palmölfettsäure.

Alkylsulfate

[0028] Alkylsulfate sind wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel ROSO_3M , worin R bevorzugt einen $\text{C}_{10}\text{-C}_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 10 bis 20 C-Atomen, besonders bevorzugt einen $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. M ist Wasserstoff oder ein Kation, z.B. ein Alkalimetallkation (z. B. Natrium, Kalium, Lithium) oder Ammonium oder substituiertes Ammonium, z.B. ein Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumkation oder ein quaternäres Ammoniumkation, wie Tetramethylammonium- und Dimethylpiperidiniumkation und 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 Waschttemperaturen (z.B. unter ca. 50°C) und Alkylketten mit $\text{C}_{16}\text{-C}_{18}$ bevorzugt für höhere Waschttemperaturen (z.B. oberhalb ca. 50°C).

Alkylethersulfate

[0029] 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 Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von größer als 0, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Mischungen davon und ähnliche, abgeleitet sind. Als Beispiele seien genannt $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat-(1,0)-sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl-polyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

[0030] Andere anionische Tenside die nützlich für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sind, sind $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ -Olefin sulfonate, sulfonierte Polycarboxylsäuren, hergestellt durch Sulfonierung der Pyrolyseprodukte von Erdalkalimetallcitrat, wie z.B. beschrieben im britischen Patent GB 1,082,179, Alkylglycerinsulfate, Fettacylglycerinsulfate, Oleylglycerinsulfate, Alkylphenolethersulfate, primäre Paraffinsulfonate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ -Diester), Acylsarcosinate, Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylolglycosiden, verzweigte primäre Alkylsulfate und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_k\text{CH}_2\text{COO}^-\text{M}^+$ worin R ein $\text{C}_8\text{-C}_{22}$ -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.

[0031] 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.

[0032] 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.

Hilfs- und Zusatzstoffe

[0033] Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten, je nach Anwendungszweck, neben den genannten Tensiden noch die jeweils spezifischen Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Builder, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Enzyme, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestriermittel.

[0034] 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 Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure und auch Polyvinylpyrrolidon und Urethane. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure, insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol 940 und 941 erhältlichen Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

[0035] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxyate, 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.

[0036] 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.

[0037] 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.

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.

[0038] Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kalium-Salze 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.

[0039] 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.

[0040] 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 Gew.-% eingesetzt werden.

[0041] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

[0042] Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

[0043] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) zum Einsatz.

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

[0044] Die erfindungsgemäßen Mittel sind üblicherweise auf einen pH Wert im Bereich 1 bis 12, bevorzugt pH 2,1 bis 7,8, besonders bevorzugt 2,2 bis 6,5 eingestellt.

[0045] Durch Einsatz von 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 Ver-

wendung gewährleistet. Zudem sorgt die erhöhte Viskosität für ein langsames Abfließen 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 Kalkbeläge kann damit erzielt werden.

[0046] In den besagten Formulierungen werden Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymere 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.

Flüssige Reinigungsgele enthaltend Wasser/organische Lösungsmittel-Gemische

[0047] Die Verdickung von organischen Lösungsmitteln, speziell Alkoholen, in Kombination mit anionischen und nichtionischen Tensiden und anderen Formulierungsbestandteilen ist durch den Einsatz von Acryloyldimethyltaurat enthaltenden Copolymeren leicht möglich. Einschränkung 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 Acryloyldimethyltaurat enthaltende Copolymere 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 Reinigungsgele enthaltend organische Lösungsmittel zwischen 100 und 100.000 mPas variieren, je nach eingesetzter Polymermenge.

[0048] 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

[0049] 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.

[0050] 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.

Durch Einsatz von 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.

[0051] In den besagten Formulierungen werden Acryloyldimethyltaurat enthaltende Copolymere 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 Acryloyldimethyltauratpolymeren

[0052] 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 abfließen, 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 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 bis 9 nahezu konstant. Es sind mit den erfindungsgemäßen Verdickern daher sogar Formulierungen mit pH-Werten um pH 1 zugänglich. In diesem pH-Bereich findet über normale Lagerzeiträume kein merklicher Zerfall von H_2O_2 statt, was zu Folge hat, dass die erfindungsgemäßen 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:

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

[0053] Eine Lösung von 0,1 bis 30 %ww H_2O_2 , bevorzugt von 1 bis 15 %ww, besonders bevorzugt von 3 bis 10 %ww lässt sich mittels erfindungsgemäßer 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.

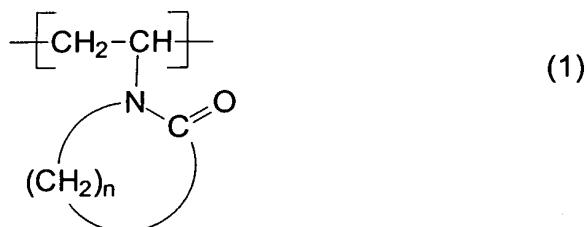
[0054] Peroxidhaltige Reiniger können z.B. im Bereich der Reinigung harter Oberflächen im Hygiene- oder Sanitärbereich eingesetzt werden. In diesem Fall können Formulierungen hergestellt werden, die auch anionische und nichtionische Tenside enthalten. Sehr nützlich sind solche Mittel, beispielsweise für die Reinigung von Toiletten. Der peroxidhaltige Reiniger haftet an der Keramik und kann so seine reinigende und desinfizierende Wirkung optimal entfalten.

[0055] 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 Acryloyldimethyltaurat Polymeren sind klare Formulierungen zugänglich, die dem heutigen Trend nach klaren Formulierungen und transparenten Verpackungen entsprechen.

Patentansprüche

1. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel, enthaltend Copolymere, die Struktureinheiten umfassen, welche abgeleitet sind aus

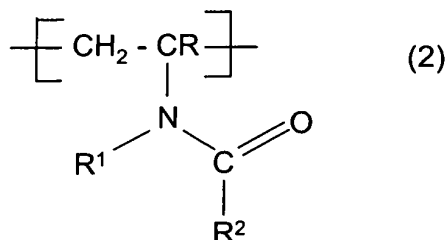
a1) 1 bis 50 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1)



wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 9 bedeutet

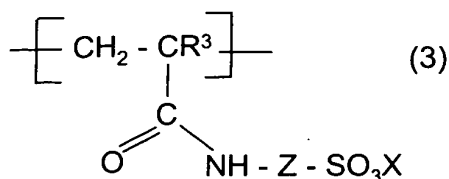
oder

a2) 1 bis 50 Gew.-% einer Mischung der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (1) und der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (2)



wobei R, R¹ und R² gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit jeweils 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, bedeuten und

b) 49,99 bis 98,99 Gew.-% der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (3)



worin R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, Z (C₁-C₈)-Alkylen, n eine ganze Zahl von 2 bis 9 und X bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺, NH₄⁺, Monoalkyl-ammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkyl-ammoniumreste, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste oder (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylreste handeln kann, bedeuten und

c) 0,01 bis 8 Gew.-% vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen hervorgegangen sind.

2. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach Anspruch 1, worin die Copolymere ein Molekulargewicht M_w von 10³ g/mol bis 10⁹g/mol aufweisen.
3. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach Anspruch 1 und/oder 2, worin die Acryloyldimethyltaurate (Struktureinheit a) Li⁺-, Na⁺-, K⁺-, Mg⁺⁺-, Ca⁺⁺-, Al⁺⁺⁺-, NH₄⁺-, Monoalkylammonium-, Dialkylammonium-, Trialkylammonium- und/oder Tetraalkylammoniumsalze sind, wobei es sich bei den Alkylsubstituenten der Amine unabhängig voneinander um (C₁-C₂₂)-Alkylreste handelt, die gegebenenfalls mit bis zu 3 (C₂-C₁₀)-Hydroxyalkylgruppen besetzt sein können.
4. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin bezogen auf die Gesamtmasse der Copolymere der Gehalt an Acryloyldimethyltaurinsäure bzw. Acryloyldimethyltauraten 0,1 bis 99,9 Gew.-% beträgt.
5. Flüssige Wasch-, Reinigungs-, Desinfektions- und Bleichmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, 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-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.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 01 1034

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 584 709 A (HOECHST AG) 2. März 1994 (1994-03-02) * Seite 5, Zeile 1 - Zeile 7; Ansprüche 1-10 *	1-5	C11D3/37
X	WO 02/44230 A (LOEFFLER MATTHIAS ; MORSCHHAEUSER ROMAN (DE); CLARIANT GMBH (DE); BOTT) 6. Juni 2002 (2002-06-06) * Seite 2, Zeile 18 - Seite 4, Zeile 11; Ansprüche 1,7-15; Beispiel 6 * * Seite 6, Zeile 10 *	1-5	
X	WO 01/28340 A (PROCTER & GAMBLE) 26. April 2001 (2001-04-26) * Seite 40, Zeile 5 - Zeile 9; Beispiel 3 *	1-5	
E	DE 102 50 755 A (MERZ PHARMA GMBH & CO KGAA) 19. Mai 2004 (2004-05-19) * Seite 8, Absatz 89; Anspruch 1; Beispiele 4,7 *	1-5	
A	EP 0 510 246 A (SHOWA DENKO KK) 28. Oktober 1992 (1992-10-28) * Seite 25, Zeile 41 - Seite 26, Zeile 3; Beispiel 9 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		29. Juni 2004	Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPC FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 04 01 1034

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.

29-06-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0584709	A	02-03-1994	AT 172489 T	15-11-1998
			CA 2104507 A1	23-02-1994
			DE 59309078 D1	26-11-1998
			EP 0584709 A2	02-03-1994
			ES 2123601 T3	16-01-1999
			JP 6179893 A	28-06-1994
			US 5607618 A	04-03-1997

WO 0244230	A	06-06-2002	DE 10059818 A1	13-06-2002
			DE 10059819 A1	13-06-2002
			DE 10059822 A1	13-06-2002
			DE 10059821 A1	13-06-2002
			DE 10059824 A1	13-06-2002
			DE 10059823 A1	13-06-2002
			DE 10059827 A1	20-06-2002
			DE 10059826 A1	13-06-2002
			DE 10059825 A1	13-06-2002
			DE 10059833 A1	13-06-2002
			DE 10059831 A1	13-06-2002
			DE 10059832 A1	13-06-2002
			DE 10059830 A1	13-06-2002
			DE 10059829 A1	13-06-2002
			DE 10059828 A1	13-06-2002
			DE 10127876 A1	12-12-2002
			BR 0115764 A	16-09-2003
			BR 0115836 A	16-09-2003
			WO 0244230 A2	06-06-2002
			WO 0243688 A2	06-06-2002
			EP 1339382 A2	03-09-2003
			EP 1354001 A2	22-10-2003
			JP 2002201110 A	16-07-2002
			JP 2002327102 A	15-11-2002
			US 2004091444 A1	13-05-2004
			US 2004109838 A1	10-06-2004
			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

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 04 01 1034

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.

29-06-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0244230 A		US 2004109836 A1	10-06-2004
		BR 0115806 A	16-09-2003
		WO 0244267 A2	06-06-2002
		EP 1339789 A2	03-09-2003
		JP 2002205936 A	23-07-2002
		BR 0115844 A	30-12-2003
		WO 0243687 A2	06-06-2002
		JP 2002205931 A	23-07-2002
		US 2004096409 A1	20-05-2004
		BR 0115845 A	07-10-2003
		WO 0243677 A2	06-06-2002
		EP 1345575 A2	24-09-2003
WO 0128340 A	26-04-2001	AU 1095901 A	30-04-2001
		AU 1096101 A	30-04-2001
		AU 8029800 A	30-04-2001
		BR 0014905 A	18-06-2002
		BR 0014906 A	11-06-2002
		CA 2386406 A1	26-04-2001
		CA 2386936 A1	26-04-2001
		CN 1379836 T	13-11-2002
		CN 1379624 T	13-11-2002
		EP 1221851 A2	17-07-2002
		EP 1238159 A1	11-09-2002
		JP 2003511177 T	25-03-2003
		JP 2003512542 T	02-04-2003
		WO 0129315 A1	26-04-2001
		WO 0128340 A2	26-04-2001
		WO 0128337 A2	26-04-2001
		US 6517849 B1	11-02-2003
		US 6475501 B1	05-11-2002
		ZA 200202476 A	27-06-2003
DE 10250755 A	19-05-2004	DE 10250755 A1	19-05-2004
		WO 2004039338 A1	13-05-2004
EP 0510246 A	28-10-1992	JP 3042546 B2	15-05-2000
		JP 4323213 A	12-11-1992
		DE 69122377 D1	31-10-1996
		DE 69122377 T2	10-04-1997
		EP 0510246 A1	28-10-1992
		US 5338815 A	16-08-1994
		US 5280095 A	18-01-1994

EPO FORM P0481

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