

(19)



(11)

EP 3 156 475 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.04.2017 Patentblatt 2017/16

(51) Int Cl.:
C11D 3/04 ^(2006.01) **C11D 7/06** ^(2006.01)
C11D 17/00 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **15190193.1**

(22) Anmeldetag: **16.10.2015**

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

(71) Anmelder: **Hagleitner, Hans Georg**
5700 Zell am See (AT)

(72) Erfinder: **Hagleitner, Hans Georg**
5700 Zell am See (AT)

(74) Vertreter: **Schwarz & Partner Patentanwälte OG**
Patentanwälte
Wipplingerstraße 30
1010 Wien (AT)

(54) **FLÜSSIGES REINIGUNGSKONZENTRAT**

(57) Reinigungskonzentrat, umfassend
(i) 22 bis 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid,
(ii) 5 bis 50 Gew.-% Dispergiermittel, Komplexbildner
oder eine Kombination daraus,
(iii) 0 bis 5 Gew.-% Tensid,

(iv) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe, und
(v) 28 bis 39 Gew.-% Wasser,

wobei das Reinigungskonzentrat eine Suspension ist;
sowie Herstellungsverfahren hierfür.

EP 3 156 475 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein flüssiges Reinigungskonzentrat, umfassend zumindest ein Alkalimetallhydroxid. Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung eines flüssigen Reinigungskonzentrats, umfassend Alkalimetallhydroxid.

Stand der Technik

[0002] Zur Reinigung von Geschirr, insbesondere zur Entfernung von dem Geschirr anhaftenden Schmutz, werden bevorzugt alkalische Reinigungsmittel eingesetzt.

[0003] Flüssige Reinigungsmittel auf der Basis von Hydroxiden und Komplexbildnern sind aus dem Stand der Technik bekannt und haben gegenüber pulverförmigen Formulierungen Vorteile. Einerseits kommt es zu keiner Staubentwicklung und andererseits ist die Handhabung bei der Dosierung mit Pumpen erleichtert.

[0004] Flüssige Reinigungskonzentrate umfassend Alkalimetallhydroxid sind z.B. in DE 199 06 660 A1 beschrieben, wobei ein Wasseranteil von 53 - 80 Gew.-% genannt wird. Ein so hoher Wassergehalt in flüssigen Reinigungskonzentraten ist allerdings nachteilig für die Stabilität des Konzentrats und erhöht das erforderliche Volumen an Reinigungskonzentrat erheblich, was mit zusätzlichen Gebinden einhergeht. Gerade im gewerblichen Bereich werden hochkonzentrierte Reinigungskonzentrate mit geringem Volumen für Lagerung und Transport sowie aus Umweltschutzgründen bevorzugt.

[0005] Um dem nachteiligen hohen Wassergehalt entgegenzuwirken, werden im Stand der Technik verschiedene Strategien verfolgt. Nichtwässrige flüssige Reinigungskonzentrate wie in EP 1 181 346 beschrieben sind eine Strategie; solche Zusammensetzungen sind aber mit geringerem Reinigungsvermögen oder dem Hantieren mit gesundheitsbedenklichen oder umweltbedenklichen Chemikalien verbunden.

[0006] Ein anderer Ansatz ist die Reduktion des Wasseranteils in wässrigen Reinigungskonzentraten, der allerdings zu einer Steigerung der Viskosität führt. In DE 100 02 710 A1 ist z.B. ein cremeförmiges Reinigungskonzentrat mit einem Wasseranteil von 32,5% beschrieben.

[0007] Reinigungskonzentrate werden industriell mit Dosierautomaten dosiert und automatisch mit Wasser auf die gewünschte Endkonzentration im gebrauchsfertigen Reinigungsmittel verdünnt. In solchen Dosierautomaten kommen meist Schlauchquetschpumpen zur Dosierung des Reinigungskonzentrats zum Einsatz, wobei diese Schlauchquetschpumpen nur flüssige Reinigungskonzentrate dosieren können. Cremeförmige bzw. pastöse Reinigungskonzentrate eignen sich aufgrund der hohen Viskosität für den Einsatz in Dosierautomaten nicht - im schlimmsten Fall kommt es zur Verstopfung und Zerstörung der Schlauchquetschpumpe oder des Dosierautomaten.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein hochkonzentriertes, aber dennoch flüssiges Reinigungskonzentrat auf Alkalimetallhydroxid-Basis bereitzustellen, welches mit einem Dosierautomaten dosiert und verdünnt werden kann.

Kurzbeschreibung der Erfindung

[0009] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein flüssiges Reinigungskonzentrat, umfassend

- (i) 22 bis 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid,
- (ii) 5 bis 50 Gew.-% Dispergiermittel, Komplexbildner oder eine Kombination daraus,
- (iii) 0 bis 5 Gew.-% Tensid,
- (iv) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe, und
- (v) 28 bis 39 Gew.-% Wasser,

wobei das Reinigungskonzentrat eine Suspension ist.

[0010] Bevorzugt ist vorgesehen, dass diese Suspension eine Viskosität von maximal 6500 mPa·s aufweist, gemessen in Anlehnung an ISO 2555:1989 bei 20°C bei einer Umdrehungszahl von 5 rpm.

[0011] Die Messung kann z.B. mit einem Brookfield-Viskosimeter erfolgen.

[0012] Bei den hierin beschriebenen Suspensionen handelt es sich um stabile Suspensionen.

[0013] Es hat sich im Rahmen der Erfindung herausgestellt, dass die Verringerung des Wasseranteils und die damit normalerweise gekoppelte Erhöhung der Viskosität vermieden werden kann, wenn das Reinigungskonzentrat in Form einer Suspension hergestellt wird.

[0014] Bevorzugt ist vorgesehen, dass das Reinigungskonzentrat keine weiteren Inhaltsstoffe aufweist.

[0015] Allerdings ist die Herstellung einer stabilen Suspension, welche eine hohe Konzentration an Alkalimetallhydroxid in einer geringen Menge Wasser aufweist, mit herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Suspensionen nicht möglich. Mit bekannten Herstellungsverfahren für Suspensionen nach Stand der Technik lassen sich keine stabilen Alkalimetall-

hydroxid-Suspensionen herstellen und soweit (nicht-stabile) Suspensionen herstellbar sind, weisen diese eine so hohe Viskosität auf, dass eine Dosierung unmöglich ist.

[0016] Die vorliegende Erfindung hat es sich daher auch zur Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen Suspension bereitzustellen.

[0017] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer Suspension, umfassend

- (i) 22 bis 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid,
- (ii) 5 bis 50 Gew.-% Dispergiermittel, Komplexbildner oder eine Kombination daraus,
- (iii) 0 bis 5 Gew.-% Tensid,
- (iv) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe und
- (v) 28 bis 39 Gew.-% Wasser, gelöst, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen einer Portion Dispergiermittel, Komplexbildner oder einer Kombination daraus in wässriger Phase,
- b) gegebenenfalls Zugabe von Hilfsstoffen,
- c) im Falle der Zugabe von Hilfsstoffen, anschließende Zugabe einer weiteren Portion Dispergiermittel,
- d) Zugabe einer Portion Alkalimetallhydroxid als wässrige Lösung,
- e) gegebenenfalls Zugabe eines Tensids,
- f) Zugabe einer weiteren Portion Alkalimethallhydroxid,
- g) Zugabe eines Dispergiermittels,
- h) Zugabe einer weiteren Portion Alkalimethallhydroxid,

wobei die Zugabeschritte unter Rühren erfolgen und zumindest die Zugabeschritte d) bis h) derart erfolgen, dass in der wässrigen Phase eine Temperatur von maximal 40°C, vorzugsweise maximal 35 °C eingehalten wird.

[0018] Dabei bedeutet "Zugabe einer Portion", dass nur ein Teil und nicht die gesamte Menge des jeweiligen Inhaltsstoffs beim jeweiligen Schritt zugegeben wird.

[0019] Mit einem solchen Verfahren ist die Herstellung einer stabilen Suspension möglich - d.h. einer Suspension, die sich in der Lagerung bzw. Anwendung nicht entmischt und bei der es zu keiner Niederschlagsbildung kommt bzw. bei der sich kein Feststoff absetzt. Damit ist erstmals die Herstellung einer stabilen Suspension, umfassend große Mengen an Alkalimetallhydroxid möglich, und es ist - im Unterschied zur cremeförmigen Zusammensetzung gemäß DE 100 02 710 A1 - ein flüssiges, d.h. pump- und dosierbares Reinigungskonzentrat herstellbar.

Begriffe:

[0020] Im Rahmen dieser Erfindung werden die in der Anmeldung genannten Begriffe wie folgt verstanden:

Ein **Reinigungsmittel** stellt eine gebrauchsfertige Zubereitung für die Reinigung dar und ist eine Mischung aus einem Reinigungskonzentrat mit Wasser. Bevorzugt handelt es sich bei dem Reinigungsmittel um eine gebrauchsfertige Zubereitung für die Reinigung von Geschirr.

Ein **Reinigungskonzentrat** ist eine Zusammensetzung, in der die Inhaltsstoffe - mit Ausnahme des Verdünnungsmittels Wasser - in höher konzentrierter Form vorliegen als im gebrauchsfertigen Reinigungsmittel.

Unter einer **stabilen Suspension** wird hierin eine Suspension verstanden, die sich in der Lagerung und Anwendung nicht entmischt und bei der es zu keiner Niederschlagsbildung kommt. Die Stabilität kann beispielsweise durch die Messung der Viskosität und Dichte gemessen werden, die sich zeitlich nur unwesentlich ändern dürfen. Die Stabilität kann auch durch Klimawechseltest bzw. Lagerung über einen definierten Zeitraum und anschließender optischer Kontrolle (Trennung in zwei oder mehrere Phasen) ermittelt werden. Eine Möglichkeit der Messung besteht darin zu überprüfen, ob sich die Viskosität und Dichte nach 30 Tagen Lagerung, d.h. ohne Rühren oder Bewegen der Suspension, bei 20°C durch Sedimentation um weniger als 5 % ändern.

Unter **Alkalimetallhydroxid** werden die Hydroxide zumindest eines Alkalimetalls verstanden. Es kann sich daher auch um ein Gemisch aus mehreren Alkalimetallhydroxiden handeln. Bevorzugt kommen Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH) zum Einsatz.

Ein **Dispergiermittel** ist ein Zusatzstoff, welcher die optimale Durchmischung von mindestens zwei eigentlich nicht mischbaren Substanzen verbessert. Dispergiermittel zielen dabei auch auf eine verbesserte Reinigungsleistung des Reinigungsmittels ab. Unter Dispergiermittel kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehreren Dispergiermitteln

verstanden werden. Ein Dispergiermittel im Reinigungsmittel hilft überdies dabei, alte Ablagerungen abzubauen.

Ein **Komplexbildner** oder Chelatbildner ist ein Zusatzstoff, welcher mit Metallionen Chelatkomplexe bildet. Dabei werden unerwünschte Eigenschaften bestimmter Metallionen maskiert. Beim Reinigungsvorgang sind insbesondere zweiwertige Metallionen unerwünscht, besonders Erdalkalimetallionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} . Daher sind die Komplexbildner bevorzugt solche, welche Komplexe mit Erdalkalimetallionen bilden.

[0021] In Reinigungsmitteln agieren manche Komplexbildner aber auch als Dispergiermittel und umgekehrt.

[0022] **Tenside** sind Substanzen, welche die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen vermindern und so die Bildung von Dispersionen unterstützen. Sie können auch als Lösungsvermittler wirken. Es kann auch eine Mischung aus zwei oder mehreren Tensiden vorliegen.

[0023] In Reinigungsmitteln haben sie die Aufgabe, die Überführung von dem Geschirr anhaftenden Fett- und Schmutzpartikeln in die wässrige Phase zu begünstigen. Diese können z.B. ausgewählt sein aus der Gruppe der Alkylbenzolsulfonate, Alkylpolyglycoside, Esterquats, Fettalkoholethoxylate, Fettalkoholsulfate und Fettalkoholethersulfate oder Mischungen daraus, wobei Fettalkoholethoxylate besonders gute Reinigungsleistungen zeigen.

[0024] **Hilfsstoffe** umfassen Verbindungen, die in der fertigen Zubereitung des Reinigungsmittels dessen Anwendung erleichtern oder dessen Reinigungswirkung verstärken können. Hilfsstoffe können aber auch Verbindungen umfassen, welche die Suspensionsbildung begünstigen. Typische Hilfsmittel sind z.B.

- Entschäumer, d.h. Stoffe, welche die Bildung von unerwünschten Schäumen beim Rühren des Reinigungsmittels verringern,
- Verdickungsmittel, die die Viskosität des Reinigungsmittels erhöhen,
- Reinigungsverstärker, die die Reinigungswirkung von Alkalimetallhydroxiden verstärken,
- Schwellensubstanzen,
- Suspendiermittel oder aber auch
- Duftstoffe,

um nur einige Beispiele zu nennen.

[0025] **Entschäumer** können z.B. ausgewählt sein aus der Gruppe Paraffinöle, Silikonöle oder Mischungen daraus. Ein Beispiel für ein mögliches Paraffinöl ist Weißöl, techn. (Fa. Bussetti); ein Beispiel für Silikonöl ist Silikonöl 100 (Fa. Bussetti). Der Gehalt an Entschäumer kann beispielsweise 0 bis 5 Gew.-% betragen.

[0026] **Verdickungsmittel** können z.B. ausgewählt sein aus der Gruppe 1,2,3-Propantriol, Propan-2-ol, Xanthan Gum (z.B. Keltrol-Typen, Fa. CP Kelco). Der Gehalt an Verdickungsmittel kann beispielsweise 0 bis 5 Gew.-% betragen.

[0027] **Reinigungsverstärker** können z.B. Stoffe sein, welche eine basische Wirkung haben, d.h. pH-Wert erhöhend wirken, und sie können z.B. Monoethanolamin oder Triethanolamin sein. Andere Reinigungsverstärker umfassen Polymere oder alkalische Verbindungen, wie z.B. Mirapol SURF S (ein Gemisch auf NaCO_3 -Basis; Fa. Rhodia), Polyquart Ampho 149 (Fa. BASF). Der Gehalt an Reinigungsverstärker kann beispielsweise 0 bis 5 Gew.-% betragen.

[0028] **Suspendiermittel** können z.B. ausgewählt sein aus der Gruppe Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon. Der Gehalt an Suspendiermittel kann beispielsweise 0 bis 2 Gew.-% betragen. Bevorzugt ist kein Suspendiermittel vorgesehen, da sich gezeigt hat, dass es bei steigenden Mengen an Suspendiermittel zur Entmischung und Bodensatzbildung kommt.

[0029] **Schwellensubstanzen** sind Verbindungen, die bei sehr niedrigen (unterstöchiometrischen) Konzentrationen die Bildung von Niederschlägen verhindern oder zumindest stark verzögern. In einer übersättigten Lösung wird die Bildung eines unlöslichen Niederschlages verhindert, indem Schwellensubstanzen die Oberfläche der sich zuerst bildenden Mikrokristalle durch Adsorption blockieren, sodass sich keine größeren Kristalle durch Anlagerung bilden können. Als Schwellensubstanzen sind in der Reinigungsindustrie z.B. Verbindungen aus der Gruppe der niedermolekularen Phosphonate und der höhermolekularen Komplexbildner (z. B. Polycarboxylate) bekannt.

[0030] Eine besonders geeignete Schwellensubstanz war Hydrodis WP 40 mit dem Hauptbestandteil einer oligomeren Phosphonsäure. Obwohl an sich bekannt ist, dass viele schwellenaktive Substanzen Löslichkeitsprobleme in wässrigen Lösungen mit hohen Kalziumkonzentrationen (Calcium Sensitivity genannt) aufweisen, zeigte sich beim Zusatz von oligomerer Phosphonsäure in Form von Hydrodis WP 40 keine Ca-sensitive Zone. Der Zusatz von Hydrodis WP 40 begünstigt, dass das Reinigungskonzentrat stabil bleibt und sehr gutes Calciumbindevermögen sowie gute Reinigungsleistung aufweist. Der Gehalt an Schwellensubstanz beträgt bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0031] Nachfolgend werden weitere Vorteile und Details der Erfindung erläutert. Die Ausführungen beziehen sich auf das flüssige Reinigungskonzentrat und das Herstellungsverfahren für die Suspension gleichermaßen. Aus Erwägungen

für das bessere Verständnis wird das Herstellungsverfahren allerdings zuerst genauer dargelegt.

Schritt a) Bereitstellen einer Portion Dispergiermittel, Komplexbildner oder einer Kombination daraus in wässriger Lösung,:

[0032] Zunächst wird eine Lösung von Dispergiermittel, Komplexbildner oder einer Kombination daraus in Wasser bereitgestellt.

[0033] Bevorzugt wird eine Mischung aus einem ersten und einem zweiten Komplexbildner bereitgestellt.

[0034] Ein erster Komplexbildner kann z.B. aus der Gruppe der Aminocarbonsäuren und ein zweiter Komplexbildner aus der Gruppe der Aminophosphonsäuren ausgewählt sein.

[0035] In einer Ausführungsvariante kann in Schritt a) eine Mischung einer wässrigen Lösung des ersten Komplexbildners (wie z.B. einer Aminocarbonsäure, noch bevorzugter von Methylglycindiessigsäure oder eines Salzes davon), und einer wässrigen Lösung eines zweiten Komplexbildners (wie z.B. einer Aminophosphonsäure, noch bevorzugter von Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder eines Salzes davon), bereitgestellt werden.

Schritt b) Gegebenenfalls Zugabe von Hilfsstoffen:

[0036] In Schritt b) können Hilfsstoffe beigemischt werden.

Schritt c) Zugabe einer weiteren Portion Dispergiermittel:

[0037] Wenn es zu einer Zugabe von Hilfsstoffen kommt, ist es vorteilhaft, in einem nachfolgenden Schritt eine weitere Portion Dispergiermittel zuzugeben. Die Zugabe von Hilfsstoffen und die anschließende Zugabe von Dispergiermittel führen zu einer stabileren Suspension.

Schritt d) Zugabe einer Portion Alkalimetallhydroxid als wässrige Lösung:

[0038] In Schritt d) erfolgt unter Rühren eine erste Zugabe von Alkalimetallhydroxid und zwar als wässrige Lösung. Bezogen auf die Gesamtmenge an Alkalimetallhydroxid wird in diesem Schritt bevorzugt weniger als die Hälfte, besonders bevorzugt weniger als ein Drittel der endgültigen Menge an Alkalimetallhydroxid zugesetzt.

[0039] Als wässrige Lösungen kommen bevorzugt solche von NaOH oder KOH in Frage, wobei es keinen Unterschied macht, ob eine NaOH-Lösung oder eine KOH-Lösung eingesetzt wird oder ob je eine NaOH-Lösung und eine KOH-Lösung getrennt voneinander zugesetzt werden oder ob eine NaOH/KOH-Mischung zugesetzt wird. Sämtliche Kombinationen daraus sind auch möglich.

Schritt e) Zugabe eines Tensids:

[0040] In Schritt e) wird ein Tensid unter Rühren zugesetzt.

Schritt f) Zugabe einer weiteren Portion Alkalimetallhydroxid:

[0041] In Schritt f) wird eine weitere Portion Alkalimetallhydroxid als Feststoff zugesetzt. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe durch Einrühren von NaOH- und/oder KOH-Pellets.

Schritt g) Zugabe einer weiteren Portion Dispergiermittel:

[0042] In Schritt g) erfolgt die Zugabe einer weiteren Portion Dispergiermittel, welches unter Rühren eingetragen wird.

Schritt h) Zugabe einer weiteren Portion Alkalimetallhydroxid:

[0043] In Schritt h) wird die noch fehlende Menge an Alkalimetallhydroxid langsam unter Rühren zugesetzt, wobei zumindest ein Teil, vorzugsweise die gesamte noch fehlende Menge Alkalimetallhydroxid, als Feststoff zugesetzt wird. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe durch Einrühren von NaOH- und/oder KOH-Pellets.

[0044] Temperatur maximal 40°C, vorzugsweise maximal 35°C für die Zugabeschritte d) bis h): Ab Schritt d) darf die wässrige Phase keine Temperatur mehr erreichen, die über 40°C liegt. Die Erfinder haben herausgefunden, dass die Schritte d) bis h) bei Temperaturen durchgeführt werden müssen, die im Bereich zwischen 15°C und maximal 40°C liegen, um eine stabile Suspension mit den oben genannten Eigenschaften zu erreichen. Im Temperaturbereich 15 bis 35°C zeigte sich kein Einfluss der Temperatur auf die Stabilität und Viskosität der Suspension. Bei steigenden Tempe-

peraturen steigt die Löslichkeit von NaOH und/oder KOH zunehmend an. Allerdings konnte, wenn die Temperaturen bei der Zugabe über 40°C lagen, keine stabile, dosierbare Suspension mehr erzielt werden, da das Reinigungskonzentrat nach dem Abkühlen eine pastöse Konsistenz aufwies.

[0045] Des weiteren hat sich herausgestellt, dass die erfindungsgemäß hergestellte Suspension beim Erwärmen auf Temperaturen über 60°C nach Abkühlen irreversibel eindickte, was auf die nachteilige Beeinträchtigung der Suspension zurückzuführen ist.

[0046] Die Temperaturkontrolle kann z.B. durch Kühlen (beispielsweise mit einer Kühlmanschette) oder durch entsprechend langsame Prozessführung erzielt werden. In Schritt d) ist es z.B. hilfreich, bereits eine fertige Lösung von Alkalimetallhydroxid beizumengen, damit es zu keinem nennenswerten Temperaturanstieg kommt.

[0047] Bevorzugt ist eine aktive, externe Kühlung (z.B. Kühlmanschette) vorgesehen.

[0048] Zur Herstellung der Suspension kann ein Rührer, beispielsweise ein Ankerrührer, vorgesehen sein.

[0049] In einer Ausführungsvariante wird zusätzlich ein Dispergierer bereitgestellt, um die Suspensionsbildung zu beschleunigen.

[0050] Eine überraschende Erkenntnis der Erfinder war, dass es aus zwei Gründen vorteilhaft ist, der Zusammensetzung zumindest teilweise KOH als Alkalimetallhydroxid beizumengen. Grundsätzlich gibt der Fachmann NaOH aus verschiedenen Gründen den Vorzug gegenüber KOH:

KOH ist im Vergleich zu NaOH teurer. Darüber hinaus ist die Reinigungsleistung einer reinen KOH-Lösung für die Geschirrrreinigung (geringfügig) schlechter als die Reinigungsleistung einer reinen NaOH-Lösung. Außerdem ist KOH bekannt dafür, dass es mit CO₂ aus der Luft stärker reagiert als NaOH und Carbonate in der Lösung gebildet werden ("Krustenbildung"). Schließlich weist reines KOH eine stärkere Exothermie beim Lösevorgang auf (Löseenthalpie - 57,1 kJ/mol) im Vergleich zu NaOH (Löseenthalpie - 44,5 kJ/mol), was den Fachmann grundsätzlich davor abschrecken würde, KOH zu verwenden, wenn eine niedrige Temperatur in der wässrigen Phase einzuhalten ist.

[0051] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben die Erfinder allerdings herausgefunden, dass die CO₂-Aufnahme bei der Beimengung von KOH zu verringerter Krustenbildung führt als beim reinen Einsatz von NaOH. Die Bildung von Krusten ist unerwünscht, da die Förderung der Suspension über eine Sauglanze zur Pumpe erfolgt und Krusten die Sauglanze verstopfen können. Deshalb ist die Anwesenheit von KOH bevorzugt.

[0052] Trotz grundsätzlich höherer Exothermie bei der KOH-Auflösung zeigte sich, dass bei der Zugabe von KOH-Pellets in Schritt f) der spontane Temperaturanstieg geringer war als bei der Zugabe von NaOH-Pellets, sodass der Prozess leichter kontrolliert werden kann.

[0053] Hinsichtlich der Zusammensetzung des flüssigen Reinigungskonzentrats, welches eine Suspension ist, konnte noch folgendes herausgefunden werden:

i) 22 bis 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid:

[0054] Geschirrrreiniger zeigen die beste Reinigungsleistung bei hohen Alkalimetallhydroxidkonzentrationen. Für die gegenständliche Erfindung war eine Beimengung von bis zu 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid möglich, mit der eine stabile Suspension erzielbar war, deren Viskosität den oben genannten Bereich einhielt.

[0055] Aus den zuvor genannten Gründen sind NaOH (22 bis 46 Gew.-%), KOH (22 bis 46 Gew.-%) oder Mischungen davon (NaOH: 25 bis 46 Gew.-% - x Gew.-%; KOH: x Gew.-%), bevorzugt.

[0056] Die höchste Stabilität der Suspension wurde mit einer Mischung aus NaOH und KOH erzielt, bei der der Gehalt an KOH zwischen 5 und 10 Gew.-% beträgt.

ii) 5 bis 50 Gew.-% Dispergiermittel, Komplexbildner oder eine Kombination daraus:

[0057] Eine besonders gute Reinigungswirkung des Reinigungsmittels wurde erzielt, wenn im Reinigungskonzentrat mindestens ein Dispergiermittel und mindestens ein Komplexbildner vorhanden sind. Besonders bevorzugt umfasst das Dispergiermittel ein polymeres Dispergiermittel. Ein bevorzugtes Reinigungskonzentrat umfasst 1 bis 10 Gew.-% polymeres Dispergiermittel.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsvariante hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Komplexbildner eine organische Aminofunktion aufweist, bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Aminocarbonsäuren, Amino-phosphonsäuren oder einer Kombinationen davon. Auf diese Weise konnte besonders vorteilhaft ein flüssiges Reinigungskonzentrat erzeugt werden.

[0059] Es erwies sich als vorteilhaft, wenn das polymere Dispergiermittel eine Polycarbonsäure ist, bevorzugt Polyacrylsäure oder ein Derivat davon.

iii) 0 bis 5 Gew.-% Tensid:

[0060] Der Anteil von Tensiden darf aufgrund des Schaumverhaltens und der Stabilität, sowie aus Kosten- und Umweltgründen nicht zu hoch sein. Bevorzugt kommen bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% zum Einsatz. An sich können bekannte Tenside für Geschirrrreiniger eingesetzt werden. In einer Ausführungsvariante hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn das Tensid ein nicht-ionisches Tensid darstellt, bevorzugt ein Fettalkoholalkoxylat oder ein Derivat davon. Als besonders geeignetes Tensid hat sich Fettalkoholalkoxylat 8 (Plurafac LF 400, Fa. BASF) gezeigt.

iv) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe:

[0061] Zu den Hilfsstoffen kann auf die Ausführungen von oben verwiesen werden. Bevorzugt werden zwischen 1 und 3 Gew.-% Hilfsstoff zugesetzt. Besonders bevorzugt wird dabei Monoethanolamin zugegeben.

v) 28 bis 39 Gew.-% Wasser:

[0062] Der Wassergehalt beträgt bevorzugt 28 bis 39 Gew.-%, wobei Konzentrationen unter 28 Gew.-% nicht mehr die gewünschten Viskositäten aufwiesen. Konzentrationen über 39 Gew.-% sind zwar als Suspension erzeugbar, der Vorteil gegenüber einer Lösung ist dann allerdings nicht mehr sehr groß.

[0063] In einer Ausführungsvariante ist vorgesehen, dass das flüssige Reinigungskonzentrat frei von Ethanol, Glycerol und anderen kurzkettigen Alkoholen (C₁-bis C₅-Alkohole) ist, da sich gezeigt hat, dass solche Alkohole die Viskosität erhöhen, d.h. als Verdickungsmittel wirken. Es hat sich auch gezeigt, dass ein Einbringen von NaOH-Lösungen in Alkohole, Polyole oder Glycerol unter Zusatz von festem NaOH zu einem unkontrollierbaren Aushärten und einer inhomogenen Verdickung führt.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsvariante weist das Reinigungskonzentrat keine weiteren Bestandteile als die oben genannten auf.

Experimentelle Ergebnisse und Ausführungsbeispiel:

[0065] Das oben dargestellte flüssige Reinigungskonzentrat ist eine stabile Suspension und weist eine Viskosität auf, so dass es in einer Dosieranlage pumpbar und damit dosierbar ist. Daher ist bevorzugt vorgesehen, dass die Viskosität des Reinigungskonzentrats maximal 6500 mPa·s, gemessen in Anlehnung an ISO 2555:1989 bei 20°C bei einer Drehzahl von 5 rpm aufweist.

Beispiele

[0066] Nachfolgend werden beispielhaft Rezepturen sowie Herstellungsverfahren für erfindungsgemäße Reinigungskonzentrate, sowie deren rheologische Eigenschaften gezeigt und nicht-erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen gegenübergestellt.

Beispiel 1: Erfindungsgemäßes Beispiel

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Alanin N,N-Carboxymethyl-trisodiumsalz ³⁾ in wässriger Lösung (40 Gew.-%)	27,0	10,8	K	a)
Aminophosphonsäuresalz ⁴⁾ in wässriger Lösung (42 Gew.-%)	10,0	4,2	K	
Monoethanolamin	2,2	2,2	H	b)
Polymere Phosphonsäure ⁵⁾ ; Salzsäure; in wässriger Lösung (60 Gew.-%)	5,0	3,0	K	c)
Natronlauge (50 Gew.-%)	22,3	11,15	XOH	d)
Isotridecanoethoxylat ⁶⁾	1,5	1,5	T	e)
Kaliumhydroxid	10,0	10,0	XOH	f)

EP 3 156 475 A1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Polyacrylsäure ⁹⁾ , Natriumsalz (in wässriger Lösung, 55 Gew.-%)	3,0	1,65	K	g)
Natriumhydroxid	19,0	19,0	XOH	h)
Gesamt	100	63,5		
¹⁾ Inhaltsstoff inklusive Wasser ²⁾ Reiner Inhaltsstoff (frei von Wasser) ³⁾ Trilon M fl., ⁴⁾ Dequest 2066 ⁵⁾ Hydrodis WP 40 ⁶⁾ Lutensol TO 7 ⁹⁾ Sokalan PA 30 CL (wässrige Lösung). K Komplexbildner/Dispergiermittel H Hilfsstoff T Tensid XOH Alkalimetallhydroxid Schritt Verfahrensschritt nach Anspruch 10				

[0067] Der Gesamtgehalt an Wasser beträgt 36,5 Gew.-%. Beim Herstellungsprozess erfolgte eine Kühlung, sodass die maximale Temperatur 35°C nicht überschritten wurde. Die Viskosität der Suspension betrug:

Viskosität (mPa·s): 4500 mPa·s, gemessen in Anlehnung an ISO 2555:1989 bei 20°C und 5 rpm

Beispiel 2: Erfindungsgemäßes Beispiel

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Alanin N,N-Carboxymethyl-trisodiumsalz ³⁾ in wässriger Lösung (40 Gew.-%)	27,0	10,8	K	a)
Aminophosphonsäuresalz ⁴⁾ in wässriger Lösung (42 Gew.-%)	10,0	4,2	K	
Monoethanolamin	2,2	2,2	H	b)
Polymere Phosphonsäure ⁵⁾ ; Salzsäure; in wässriger Lösung (60 Gew.-%)	5,0	3,0	K	c)
Natronlauge (50 Gew.-%)	22,3	11,15	XOH	d)
Isotridecanoethoxylat ⁶⁾	0,5	0,5	T	e)
Kaliumhydroxid	8,0	8,0	XOH	f)
Polyacrylsäure ⁹⁾ , Natriumsalz (in wässriger Lösung, 55 Gew.-%)	5,0	2,75	K	g)
Gemisch auf Basis von Natriumcarbonat ⁸⁾ ; ohne Phosphate	1,0	1,0	H	g)
Natriumhydroxid	19,0	19,0	XOH	h)

EP 3 156 475 A1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Gesamt	100	62,6		
1) Inhaltsstoff inklusive Wasser 2) Reiner Inhaltsstoff (frei von Wasser) 3) Trilon M fl., 4) Dequest 2066 5) Hydrodis WP 40 6) Lutensol TO 7 7) Sokalan PA 25 CL gran. 8) Mirapol Surf S 9) Sokalan PA 30 CL (wässrige Lsg.) K Komplexbildner/Dispergiermittel H Hilfsstoff T Tensid XOH Alkalimetallhydroxid				

[0068] Der Gesamtwassergehalt beträgt 37,4 Gew.-%. Beim Herstellungsprozess erfolgte eine Kühlung, sodass die maximale Temperatur 35°C nicht überschritten wurde. Die Viskosität der Suspension betrug:

Viskosität (mPa·s) 6000 mPa·s, gemessen in Anlehnung an ISO 2555:1989 bei 20°C und 5 rpm

Beispiel 3: Erfindungsgemäßes Beispiel

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Alanin N,N-Carboxymethyl-trisodiumsalz ³⁾ in wässriger Lösung (40 Gew.-%)	27,0	10,8	K	a)
Aminophosphonsäuresalz ⁴⁾ in wässriger Lösung (42 Gew.-%)	10,0	4,2	K	
Monoethanolamin	2,2	2,2	H	b)
Polymere Phosphonsäure ⁵⁾ ; Salzsäure; in wässriger Lösung (60 Gew.-%)	5,0	3,0	K	c)
Natronlauge (50 Gew.-%)	22,3	11,15	XOH	d)
Isotridecanoethoxylat ⁶⁾	1,5	1,5	T	e)
Kaliumhydroxid	8,0	8	XOH	f)
Polyacrylsäure ⁹⁾ , Natriumsalz (in wässriger Lösung, 55 Gew.-%)	5,0	2,75	K	g)
Natriumhydroxid	19,0	19,0	XOH	h)

EP 3 156 475 A1

(fortgesetzt)

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Gesamt	100	62,6		
1) Inhaltsstoff inklusive Wasser 2) Reiner Inhaltsstoff (frei von Wasser) 3) Trilon M fl., 4) Dequest 2066 5) Hydrodis WP 40 6) Lutensol TO 7 9) Sokalan PA 30 wässrige Lösung ⁸⁾ Mirapol Surf S K Komplexbildner H Hilfsstoff T Tensid XOH Alkalimetallhydroxid				

[0069] Der Gesamtwassergehalt beträgt 37,4 Gew.-%. Beim Herstellungsprozess erfolgte eine Kühlung, sodass die maximale Temperatur 35°C nicht überschritten wurde. Die Viskosität der Suspension betrug:

Viskosität (mPa·s) 3800 mPa·s, 20°C gemessen in Anlehnung an ISO 2555:1989 bei 20°C und 5 rpm

Vergleichsbeispiel 1:

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Wasser	35,0	-	LM	1
Polymere Phosphonsäure in wässriger Lösung (50 Gew.-%) ³	10,0	5,0	K	2
Glycerin	5,0	5,0	K	3
Kaliumhydroxid	10,0	10,0	XOH	4
Polyacrylsäure, Natriumsalz ⁴	20,0	20,0	K	5
Natriumhydroxid	20,0	20,0	XOH	6
Gesamt	100,0	60,0		
1) Inhaltsstoff inklusive Wasser 2) Reiner Inhaltsstoff (frei von Wasser) 3) Hydrodis ADW 3814/N 4) Sokalan PA 25 CL gran. K Komplexbildner LM Lösungsmittel XOH Alkalimetallhydroxid				

[0070] Der Gesamtgehalt an Wasser beträgt 40,0 Gew.-%.

[0071] Beim Herstellen des Konzentrats von Vergleichsbeispiel 1 war keine Temperaturkontrolle vorgesehen. Beim Herstellungsprozess trat eine maximale Temperatur von 75°C auf. Bereits unmittelbar nach der Herstellung war das Konzentrat hochviskos; nach 24 Stunden war die Zusammensetzung gelartig. Das Vorhandensein von Glycerin dürfte sich für die Stabilität der Viskosität als negativ erweisen.

Vergleichsbeispiel 2:

Inhaltsstoff	Anteil Rohstoff ¹ [Gew.-%]	Anteil Inhaltsstoff ² [Gew.-%]	Funktion	Schritt
Alanin N,N-Carboxymethyl-trisodiumsalz ³) in wässriger Lösung (40 Gew.-%)	27,7	11,1	K	a)
Aminophosphonsäuresalz ⁴) in wässriger Lösung (42 Gew.-%)	10	4,2	K	
Monoethanolamin	2,2	2,2	H	b)
Polymere Phosphonsäure ⁵); Salzsäure; in wässriger Lösung (60 Gew.-%)	5	3	K	c)
Natronlauge (50 Gew.-%)	22	11,0	XOH	d)
Gemisch auf Basis von Natriumcarbonat ⁶); ohne Phosphate	0,8	0,8	H	e)
Kaliumhydroxid	7,5	7,5	XOH	f)
Polyacrylsäure ⁷), Natriumsalz	5,8	5,8	K	g)
Natriumhydroxid	19	19,0	XOH	h)
Gesamt	100	64,6		
¹) Inhaltsstoff inklusive Wasser ²) Reiner Inhaltsstoff (frei von Wasser) ³) Trilon M fl., ⁴) Dequest 2066 ⁵) Hydrodis WP 40 ⁶) Mirapol Surf S ⁷) Sokalan PA 25 CL gran. K Komplexbildner H Hilfsstoff XOH Alkalimetallhydroxid				

Gesamtgehalt Wasser: 35,4 Gew.-%.

[0072] Die Zubereitung ist frei von Tensiden. Die Rezeptur erwies sich ohne Temperaturkontrolle bei der Herstellung als zu viskos. Mit Temperaturkontrolle beim Herstellungsverfahren (max. Temperatur von 35°C) war die Viskosität der Suspension noch im Bereich 6500 mPa·s. Das vollständige Fehlen von Tensiden erwies sich für die Viskosität allerdings als negativ. Eine Beimengung von 0,5 Gew.-% zeigte eine Verringerung der Viskosität und Erhöhung der Stabilität.

[0073] Eine Reduktion des Wassergehalts in Reinigungskonzentraten auf Wasserbasis führt meist zu einer Steigerung der Viskosität. In DE 100 02 710 A1 ist ein cremeförmiges Reinigungskonzentrat mit einem Wasseranteil von 32,5% beschrieben. Die Eigenschaft als Creme oder Paste ist allerdings auf Grund der hohen Viskosität für den Einsatz in Dosierautomaten ungünstig. Ein solches Reinigungsmittel konnte mit einer Schlauchquetschpumpe in der Dosiereinheit nicht dosiert werden.

[0074] Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Reinigungskonzentrat weist zu den creme- oder pastenförmigen Reinigungsmitteln gemäß DE 100 02 710 A1 zwei Unterschiede auf: Erstens wird in DE 100 02 710 A1 eine homogene Mischung ohne Partikel, d.h. keine Suspension hergestellt. Zweitens weist das Reinigungskonzentrat von DE 100 02 710 A1 eine erheblich höhere Viskosität auf, was in der schlechten Dosierbarkeit resultiert.

[0075] In der nachfolgenden Tabelle 1 sind ein erfindungsgemäßes Reinigungskonzentrat und das Reinigungskonzentrat gemäß DE 100 02 710 A1 gegenübergestellt.

Tabelle 1: Vergleich der Viskosität von Reinigungskonzentraten:

	Zusammensetzung Beispiel 1	Beispiel von DE 100 02 710 A1
Viskosität (mPa·s)*	2671 +/-35	20 000 bis 90 000

(fortgesetzt)

	Zusammensetzung Beispiel 1	Beispiel von DE 100 02 710 A1
	(Suspension)	(Cremeförmige Paste)
*)Messbedingungen wie in DE 100 02 710 A1: Brookfield Viskosimeter in Anlehnung an ISO 2555:1989.		

[0076] Die Einzelmessergebnisse für Beispiel 1 lauteten:

Ergebnis Beispiel 1	Viskosität, mPa·s
Messung 1	2651
Messung 2	2711
Messung 3	2651

[0077] Die Zusammensetzung gemäß Beispiel 3 wurde zusätzlich unter unterschiedlichen Bedingungen, d.h. bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt. Die Zugabeschritte d) bis h) erfolgten so, dass in der wässrigen Phase eine Temperatur von bei 40°C nicht überschritten wurde (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Vergleich der Viskosität - Zusammensetzung gemäß Beispiel 3.

Ergebnisse:	Viskosität (mPa·s) bei 5 rpm, 20°C*
Probe 1	2184
Probe 2	6360
Probe 3	2400
Probe 4	3030
*) Messbedingungen: Brookfield Viskosimeter in Anlehnung an ISO 2555:1989.	

[0078] Bei den Proben 1, 3 und 4 trat eine maximale Temperatur von 35 °C auf, bei Probe 2 trat kurzfristig eine Temperatur von 40°C auf. Die Messwerte korrelieren mit der maximal aufgetretenen Temperatur, d.h. bei Probe 1 traten die niedrigsten Temperaturen auf, bei Probe 2 die höchsten.

Patentansprüche

1. Reinigungskonzentrat, umfassend

- (i) 22 bis 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid,
- (ii) 5 bis 50 Gew.-% Dispergiermittel, Komplexbildner oder eine Kombination daraus,
- (iii) 0 bis 5 Gew.-% Tensid,
- (iv) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe, und
- (v) 28 bis 39 Gew.-% Wasser,

wobei das Reinigungskonzentrat eine Suspension ist.

2. Reinigungskonzentrat nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** eine Viskosität der Suspension von maximal 6500 mPa·s, gemessen in Anlehnung an ISO 2555:1989 bei 20°C bei einer Umdrehungszahl von 5 rpm.
3. Reinigungskonzentrat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alkalimetallhydroxid Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder eine Mischung davon ist.
4. Reinigungskonzentrat nach Anspruch 3, **gekennzeichnet durch**

- 20 bis 41 Gew.-% Natriumhydroxid und
- 5 bis 10 Gew.-% Kaliumhydroxid.

5. Reinigungskonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Dispergiermittel mindestens ein Komplexbildner und ein polymeres Dispergiermittel umfasst.

6. Flüssiges Reinigungskonzentrat gemäß Anspruch 5, **gekennzeichnet durch**

- 5 bis 49 Gew.-% Komplexbildner und
- 1 bis 10 Gew.-% polymeres Dispergiermittel.

7. Flüssiges Reinigungskonzentrat gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Komplexbildner eine organische Aminofunktion aufweist, bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Aminocarbonsäuren, Aminophosphonsäuren oder Kombinationen davon.

8. Flüssiges Reinigungskonzentrat gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das polymere Dispergiermittel eine Polycarbonsäure ist, bevorzugt Polyacrylsäure oder ein Derivat davon.

9. Flüssiges Reinigungskonzentrat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Hilfsstoff Monoethanolamin ist.

10. Verfahren zur Herstellung einer Suspension, umfassend

- (i) 22 bis 46 Gew.-% Alkalimetallhydroxid,
- (ii) 5 bis 50 Gew.-% Dispergiermittel, Komplexbildner oder eine Kombination daraus,
- (iii) 0 bis 5 Gew.-% Tensid,
- (iv) 0 bis 5 Gew.-% Hilfsstoffe und
- (v) 28 bis 39 Gew.-% Wasser,

wobei das Verfahren die Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen einer Portion Dispergiermittel, Komplexbildner oder einer Kombination daraus in wässriger Lösung,
- b) gegebenenfalls Zugabe von Hilfsstoffen,
- c) im Falle der Zugabe von Hilfsstoffen, anschließende Zugabe einer weiteren Portion Dispergiermittel,
- d) Zugabe einer Portion Alkalimetallhydroxid als wässrige Lösung,
- e) gegebenenfalls Zugabe eines Tensids,
- f) Zugabe einer Portion Alkalimethallhydroxid als Feststoff,
- g) Zugabe eines Dispergiermittels,
- h) Zugabe einer weiteren Portion Alkalimethallhydroxid,

wobei die Zugabeschritte unter Rühren erfolgen und zumindest die Zugabeschritte d) bis h) derart erfolgen, dass in der wässrigen Phase eine Temperatur von maximal 40°C, vorzugsweise maximal 35 °C eingehalten wird.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
 EP 15 19 0193

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	DE 100 02 710 A1 (HENKEL ECOLAB GMBH & CO OHG [DE]) 2. August 2001 (2001-08-02) * Beispiele *	1-10	INV. C11D3/04 C11D7/06 C11D17/00
X	WO 96/27653 A1 (HENKEL ECOLAB GMBH & CO OHG [DE]; HEMM DIETER [DE]; HELLMANN GUENTER []) 12. September 1996 (1996-09-12) * Seite 10, Absatz 4; Beispiel 3 *	1-10	
A,D	DE 199 06 660 A1 (HAKA KUNZ GMBH [DE]) 27. Januar 2000 (2000-01-27) * Vergleichsbeispiel 2 *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 2. Februar 2016	Prüfer Saunders, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 15 19 0193

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

02-02-2016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10002710 A1	02-08-2001	AU 4233701 A	31-07-2001
		DE 10002710 A1	02-08-2001
		WO 0153446 A2	26-07-2001
-----	-----	-----	-----
WO 9627653 A1	12-09-1996	AT 181957 T	15-07-1999
		CA 2214592 A1	12-09-1996
		CZ 9702768 A3	18-02-1998
		DE 19507532 A1	12-09-1996
		DK 0813591 T3	03-01-2000
		EP 0813591 A1	29-12-1997
		ES 2135876 T3	01-11-1999
		FI 973586 A	02-09-1997
		GR 3030783 T3	30-11-1999
		HU 9702412 A2	30-03-1998
		JP H11501072 A	26-01-1999
		NO 973079 A	02-07-1997
		PL 321708 A1	22-12-1997
		SK 115297 A3	04-02-1998
		US 5958862 A	28-09-1999
		WO 9627653 A1	12-09-1996
-----	-----	-----	-----
DE 19906660 A1	27-01-2000	KEINE	
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19906660 A1 [0004]
- EP 1181346 A [0005]
- DE 10002710 A1 [0006] [0019] [0073] [0074] [0075]