



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 215 276 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.2002 Patentblatt 2002/25

(51) Int Cl.7: **C11D 3/12, C11D 17/06**

(21) Anmeldenummer: **01128892.5**

(22) Anmeldetag: **05.12.2001**

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

(30) Priorität: **12.12.2000 DE 10061897**

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

(72) Erfinder:
• **Bauer, Harald, Dr.
50170 Kerpen (DE)**
• **Schimmel, Günther, Dr.
50374 Erftstadt (DE)**

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

(54) **Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend mikrodisperse silikathaltige Partikel**

(57) Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel enthaltend mikrodisperse, hydrophile silikathaltige Partikel. Der Teilchendurchmesser der Partikel beträgt bevorzugt 1 bis 500 nm. Der Zusatz der silikathal-

tigen Partikel führt zu einer verbesserten Schmutzablösung bei gleichzeitiger Verringerung der Wiederschmutzneigung.

EP 1 215 276 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend silikathaltige, mikrodisperse hydrophile Partikel, mit hohem Schmutzablösevermögen und geringer Wiederanschmutzneigung der zu reinigenden Oberflächen.

[0002] In WO 99/00457 ist eine Fassadenbeschichtung beschrieben, die die Verschmutzungsneigung von Fassaden verringert.

[0003] In EP 252 708 wird gefunden, dass der Zusatz von kolloider Kieselsäure zu Klarspülmitteln die Abtrocknungszeit verringert.

[0004] EP 368 559 beschreibt den Einsatz von fein verteilter Kieselsäure als Abrasionsmittel.

[0005] DE 2 809 371 beschreibt den Einsatz von Polydimethylsiloxan und kolloider Kieselsäure, die als Abrasiv wirkt.

[0006] Die vorgenannten Schriften beziehen sich auf die abrasive Wirkung von kolloidaler Kieselsäure und ihre verdickende Wirkung in einer Formulierung.

[0007] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass der Zusatz von mikrodispersen, hydrophilen silikathaltigen Partikeln zu Wasch- und Reinigungsmitteln die Schmutzablösung erleichtert, die Reinigungswirkung erhöht und die Wiederanschmutzung der so behandelten Oberflächen verringert.

[0008] Die silikathaltigen Partikeln wirken als Oberflächenbeschichtungsmittel, die bei der Anlagerung an die Oberflächen den Schmutz verdrängen und gleichzeitig durch die Beschichtung der Oberflächen deren Wiederanschmutzung erschweren. Bei der wiederholten Anwendung der Wasch- und Reinigungsmittel tritt der Effekt verstärkt auf.

[0009] Wesentlich für die silikathaltigen Partikel ist ihre Fähigkeit in wässriger Dispersion und/oder beim Aufbringen auf Oberflächen hinreichend kleine Teilchen zu bilden. Mikrodispers bezieht sich auf die Teilchengröße der silikathaltigen Partikel. Partikel, die in Lösung bzw. beim Aufbringen auf Oberflächen keine hinreichend kleinen oder gar keine Partikel bilden, eignen sich nicht für die Erfindung.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend mikrodisperse, hydrophile silikathaltige Partikel.

[0011] Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mikrodispersen, hydrophilen silikathaltigen Partikeln als Oberflächenbeschichtungsmittel zur Verstärkung der Schmutzablösung und Verringerung der Wiederanschmutzneigung in Wasch- und Reinigungsmitteln.

[0012] Bevorzugt haben die silikathaltigen Partikel eine Teilchengröße von 1 bis 500 nm, besonders bevorzugt 9 bis 50 nm.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die silikathaltigen Partikel an der Oberfläche ionisch geladen. Durch die elektrische Aufladung wird der Schmutz besser abgelöst und die Wiederanschmutzung erschwert. Bevorzugt sind die silikathaltigen Partikel negativ geladen.

[0014] Besonders bevorzugt als silikathaltige Partikel sind kolloide Kieselsole, die von der Firma Clariant GmbH als ® Klebosol und von der Firma Bayer als ® Baykisol vertrieben werden. Weiterhin besonders geeignet sind auch die synthetischen Tonminerale Hectorit und Saponit der Firmen Laporte (® Laponite-Typen), Südchemie (® Optigel) und Clariant GmbH (® SKS-20 und ® SKS-21).

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform werden die silikathaltigen Partikel gleichzeitig mit hydrophobierenden Agenzien verwendet, was die Schmutzablösung verstärkt und die Wiederanschmutzneigung verringert.

[0016] Bevorzugte hydrophobierende Agenzien sind Silicone, Siliconöle und/oder Fluorsiliconöle, z.B. die Antischaumemulsionen ® SE36 und ® SE39, das Antischaummittel ® S850 und die Antischaumpulver ® ASP 8, ® ASP 15, ® ASP16, ® ASP 20 und ® ASP30 der Firma Wacker.

[0017] Weiterhin bevorzugt geeignet sind Polyorganosiloxane, wie z.B. Polydimethylsiloxane, Polysiloxane, alkylmodifizierte Siloxane und aminofunktionelle Siloxane, besonders bevorzugt ® Finish CT 34 E (Siliconweichmacher-Emulsionen der Firma Wacker).

[0018] Weiterhin geeignet als hydrophobierende Agenzien sind sogenannte Soil-release-Polymere, z.B. Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. deren Derivaten, insbesondere oligomere Terephthalatester, Polymere aus Ethylenterephthalaten und Polyethylenglykolterephthalaten oder auch anionische und/oder nichtionische Derivate derselben.

[0019] Als hydrophobierende Agenzien weiterhin geeignet sind kationische Tenside bestehend aus quaternären Mono-(C₈-C₁₆)-N-Alkyl oder -Alkenyl Ammoniumsalzen, deren N-Positionen mit Methyl-, Hydroxymethyl- oder Hydroxypropylgruppen besetzt sind. Besonders bevorzugt sind Distearylldimethylammoniumchlorid, Ditalgdimethylammoniumchlorid, Diethanolamindiesterquat, Triethanolamindiesterquat und Alkylhydroxyethylldimethylammoniumchlorid.

[0020] Als hydrophobierenden Agenzien ebenfalls geeignet sind Fluorverbindungen, z.B. die der Firma 3M.

[0021] Bevorzugt enthalten die Wasch- und Reinigungsmittel 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, an silikathaltigen Partikeln.

[0022] Bevorzugt sind auch Konzentrate, die bis zu 80 Gew.-% an silikathaltigen Partikeln enthalten.

[0023] In den Wasch- und Reinigungsmitteln beträgt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu silikathaltigen Partikeln zwischen 10000 zu 1 und 1:4.

[0024] Das Gewichtsverhältnis von silikathaltigen Partikeln zu Hydrophobierungsmitteln beträgt bevorzugt zwischen 100 zu 1 und 1 zu 100.

Bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittel die

0,01 bis 10 Gew.-% silikathaltige Partikel,

0,01 bis 10 Gew.-% Hydrophobierungsmittel und

bis 99,5% sonstige Wasch-/Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten.

[0025] Weiterhin bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittel die

0,01 bis 10 Gew.-% silikathaltige Partikel,

0,5 bis 60 Gew.-% grenzflächenaktive Stoffe und

bis 99,5 Gew.-% sonstige Wasch-/Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten.

[0026] Weiterhin bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittel die

0,01 bis 10 Gew.-% silikathaltige Partikel,

0,01 bis 10 Gew.-% Hydrophobierungsmittel,

0,5 bis 60 Gew.-% grenzflächenaktive Stoffe und

bis 99,5 Gew.-% sonstige Waschmittel/ Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthalten,

[0027] Bei den grenzflächenaktiven Substanzen kann es sich um anionische, kationische, nicht-ionische und/oder zwitterionische Tenside handeln.

[0028] Als nichtionische Tenside sind Alkylalkoxylate, Gluconamide und Alkylpolyglycoside besonders bevorzugt.

[0029] Unter den Alkylalkoxylaten werden bevorzugt ethoxylierte Alkohole, bevorzugt primäre Alkohole, mit bevor-

zugt 8 bis 22 C-Atomen und bevorzugt 1 bis 80 EO-Einheiten pro Mol Alkohol, eingesetzt, wobei der Alkoholrest linear

oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt ist oder lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthält, so wie

dies üblicherweise in Oxoalkoholresten der Fall ist. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispiels-

weise C₁₁-Alkohole mit 3, 5, 7, 8 und 11 EO-Einheiten, (C₁₂-C₁₅)-Alkohole mit 3, 6, 7, 8, 10 bzw. 13 EO-Einheiten,

(C₁₄-C₁₅)-Alkohole mit 4, 7 bzw. 8 EO-Einheiten, (C₁₆-C₁₈)-Alkohole mit 8, 11, 15, 20, 25, 50 bzw. 80 EO-Einheiten

und Mischungen derselben. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spe-

zielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Zusätzlich zu diesen können auch Fettalkohol-EO/

PO-Addukte eingesetzt werden, wie z.B. die ®Genapol-Typen 3970, 2909 und 2822 der Fa. Clariant GmbH.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel R₂-CO-N(R₃)-Z, in der R₂CO für einen alipha-

tischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R₃ für Wasserstoff, einen Alkyl oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4

Kohlenstoffatomen und Z für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und

3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bevorzugt können Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären gerad-

kettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vor-

zugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen,

vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligogly-

kosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

[0030] Bevorzugt sind auch alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte, Fettsäure-

alkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie

beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind, oder vorzugsweise solche wie

sie nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO A 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

[0031] Als anionische Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise die bekannten (C₉-C₁₃)-Alkylbenzolsulfona-

te, alpha-Olefin sulfonate und Alkansulfonate in Betracht. Geeignet sind auch Ester von Sulfofettsäuren bzw. die Disalze

der alpha-Sulfofettsäuren. Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-,

Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch 1 Mol Mono-

glycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

Als Alkylsulfate eignen sich insbesondere die Schwefelsäuremonoester der (C₁₂-C₁₈)-Fettalkohole, wie Lauryl-, Myri-

styl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, und die aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die

zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z.B. Oleylalkohol, enthalten können.

[0032] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäu-

reseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierten Erucasäure und Be-

hensäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete

Seifengemische. Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze, sowie als

lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen

Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze, vor.

[0033] Weitere Waschmittel-/Reinigungsmittelinhaltsstoffe sind Builder, Cobuilder, Alkalilieferanten, Antischaummit-

tel, Dispergatoren, pH-Regulatoren, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und — katalysatoren und/oder En-

zyme.

[0034] Bei den Buildern handelt es sich bevorzugt um kristalline Aluminosilikate, Alkalicarbonat, Alkaliortho-, Alka-

lipyro- und Alkalipolyphosphate, kristalline Schichtsilikate, kristalline Alkalisilikate ohne Schichtstruktur und/oder röntgenamorphe Alkalisilikate.

[0035] Bei den Cobuildern handelt es sich bevorzugt um monomere, oligomere, polymere oder copolymere Carbon-säuren.

[0036] Bei den Bleichsystemen handelt es sich bevorzugt um Aktivchlorträger und/oder organische oder anorgani-sche Aktivsauerstoffträger, Bleichaktivatoren (z.B. TAED), Bleichkatalysatoren, Enzyme zur Entfernung von Verfär-bungen, Perborate und/oder Percarbonate.

[0037] Bei den pH-Regulatoren handelt es sich bevorzugt um Soda, Zitronensäure, Natriumcitrat und/oder Bicarbo-nat.

[0038] Schließlich können die Wasch- und Reinigungsmittel gegebenenfalls noch Enzyme, wie z.B. Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen, enthalten.

[0039] Die Wasch- und Reinigungsmittel können zur Behandlung von Faser- und Textiloberflächen, aber auch zur Behandlung harter Oberflächen aus den verschiedensten Materialien, z.B. Metallen, Glas, Keramiken, Kunststoffen etc., eingesetzt werden.

[0040] Bei den Waschmitteln handelt es sich bevorzugt um Vollwaschmittel, Compact-Vollwaschmittel, Compact-Co-lorwaschmittel, Vollwaschmittel geringer Schüttdichte, Spezialwaschmittel, wie z.B. Wäschenaachbehandlungsmittel, Wäscheweichmacher, Fleckensalze, Bleichbooster, Gardinenwaschmittel, Wollwaschmittel, Baukasten-Waschmittel und gewerbliche Waschmittel.

[0041] Bei den Reinigungsmitteln handelt es sich allgemein um Reinigungsmittel für harte Oberflächen, wie z.B. Fassaden-, Glas-, Keramik-, Metall, Fenster-, Fußboden- und Teppichbodenreiniger.

[0042] Bevorzugt handelt es sich bei den Reinigungsmitteln um Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirreiniger, Maschinengeschirrspülmittel und Klarspüler.

[0043] Weiterhin bevorzugte Reinigungsmitteln sind Automobil- und Lackreiniger für die manuelle Anwendung und für die automatische Anwendung in Waschstraßen.

[0044] Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne sie jedoch einzuschränken. Die Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Mittel werden dabei in Gewichtsprozent angegeben.

[0045] Durchführung des Gardnertests:

Der Gardnertest ist ein Reinigungstest für harte Oberflächen, vorwiegend Fußböden etc.. Dabei weren Probestreifen (maximal 45cm lang und 5-6 cm breit) mit der Untersuchungslösung behandelt, getrocknet und dann angeschmutzt.

Zur Untersuchung des Reinigungsprozesses werden 10 g der Reinigungslösung auf den Streifen gegeben und ein Stück Wischtuch an einer Halterung befestigt. Das Tuch wird mittels Spannseilen, über einen Exzenter angetrieben, auf dem präparierten Probenstreifen hin- und herbewegt. Die Anzahl der Wischbewegungen wird an einem Zählwerk abgelesen. Ausgewertet wird die Anzahl der Wischbewegungen bis zur absoluten Sauberkeit, oder nach maximal 50 Wischbewegungen die Benotung des Reinigungsergebnisses auf der Skala von 1 (sauber) bis 5.

Die Bewertung 50/3 bedeutet hierbei, daß nach der Maximalanzahl von 50 Wischgängen die Abmusterung die Note 3 auf der Skala von 1 bis 5 ergab.

Die Bewertung 5/1 bedeutet hierbei, daß schon nach 5 Wischgängen die Abmusterung die Note 1 (sauber) auf der Skala von 1 bis 5 ergab.

[0046] Als Oberflächen wurden Keramik-Wandfliesen und PVC-Bodenplatten eingesetzt. Als Anschmutzungen wur-den Edding permanent Stift, Signierkreidestift und Bleistift (Graphit) verwendet.

[0047] Durchführung der Maschinengeschirreinigertests:

Anlehnend an IEC-Norm 436 und IKW-Methode wurden Tests in 4 Haushaltsgeschirrspülmaschinen (2 Miele G 688 SC und 2 Bosch 6902) bei 55°C Spültemperatur und 20g Dosierung durchgeführt.

[0048] Die Anschmutzungen waren:

a) Haferflocken auf Porzellan-Suppenteller und Metall-Suppenlöffel, bei 80°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spülgut mit Jod-Jodkali-Lösung angefärbt und visuell anhand eines Fotokatalo-ges und einer Scala von 0 (schmutzig) bis 10 (sauber) abgemustert. Die Suppenlöffel werden visuell anhand einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

b) Ei auf Dessert-Teller, bei 80°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spülgut visuell anhand einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

c) Hackfleisch auf Essteller, bei 80°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spülgut visuell anhand einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

d) Hackfleisch auf Essteller, bei 120°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spül-gut visuell anhand einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

EP 1 215 276 A1

e) Spinat auf Dessert-Teller, bei 80°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spülgut visuell anhand einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

f) Tee auf Porzellantassen, bei 80°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spülgut visuell anhand eines Fotokataloges und einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

g) Milch auf Becherglasinnenwand, in einem Mikrowellenofen und bei 80°C 2 Stunden lang eingetrocknet. Nach dem Reinigungsgang wurde das Spülgut visuell anhand eines Fotokataloges und einer Scala von 0 bis 10 abgemustert.

[0049] Die Messwerte wurden arithmetisch zu einem Durchschnitt gemittelt und auf einen Maßstab von 0 bis 100 % gespreizt.

Beispiel 1 (Vergleich):

[0050] Es wurde ein Allzweckreiniger hergestellt, indem Genapol UD 080 und Hostapur SAS 60 miteinander gemischt wurden. Dann wurde Wasser und schließlich Cumolsulfonat zugemischt. Mit Hilfe des Gardnertests wurde die Reinigungswirkung untersucht. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2

[0051] Wie in Beispiel 1 wurde ein Allzweckreiniger hergestellt. Außerdem wurde mit dem Wasser Klebosol 30 V 25 zugefügt. Dadurch kann im Gardner-Test im Vergleich zu Beispiel 1 eine Verbesserung der Reinigungswirkung erzielt werden. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 3

[0052] Wie in Beispiel 1 wurde ein Allzweckreiniger hergestellt. Außerdem wurde mit dem Wasser Hectorit SKS-21 zugefügt. Dadurch kann im Gardner-Test im Vergleich zu Beispiel 1 eine Verbesserung der Reinigungswirkung erzielt werden. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4

[0053] Wie in Beispiel 1 wurde ein Allzweckreiniger hergestellt. Außerdem wurde mit dem Wasser Klebosol 30 V 25 und mit dem Cumolsulfonat TexCare SRC-1 Dispersion zugefügt. Dadurch kann im Gardner-Test im Vergleich zu den Beispielen 1 bis 3 eine Verbesserung der Reinigungswirkung erzielt werden. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 5 (Vergleich)

[0054] Es wurde ein Fliesen-/Badreiniger hergestellt, indem Isopropanol und Wasser miteinander gemischt wurden. Dann wurden Genapol UD 080, Hordaphos CC MS und Hostapur SAS 60 unter starkem Rühren und zuletzt Zitronensäuremonohydrat zugemischt. Mit Hilfe des Gardner-Tests wurde die Reinigungswirkung untersucht. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 6

[0055] Wie in Beispiel 5 wurde ein Fliesen-/Badreiniger hergestellt. Außerdem wurde mit dem Wasser Klebosol 20 H 12 zugefügt. Dadurch kann im Gardner-Test im Vergleich zu Beispiel 5 eine Verbesserung der Reinigungswirkung erzielt werden. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 7

[0056] Wie in Beispiel 5 wurde ein Fliesen-/Badreiniger hergestellt. Außerdem wurde mit dem Wasser Klebosol 20 H 12 und mit der Zitronensäure Finish CT 34 E zugefügt. Dadurch kann im Gardner-Test im Vergleich zu den Beispielen 5 und 6 eine Verbesserung der Reinigungswirkung erzielt werden. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 8

5 **[0057]** Es wurde ein Handgeschirrspülmittel hergestellt, indem Hostapur SAS 60 mit Wasser und Klebosol 30 R 12 gemischt wurde. Dann wurden Genagen CAB 818, Genapol UD 080 und Genapol ZRO liquid unter langsamem Rühren zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 9

10 **[0058]** Es wurde ein Fensterreiniger hergestellt, indem Genapol LRO liquid mit Wasser und Klebosol 30 N 12 gemischt wurde. Dann wurden Ammoniumhydroxid und Isopropanol unter Rühren zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 10

15 **[0059]** Es wurde ein Fensterreiniger hergestellt, indem Genapol LRO liquid mit Wasser und Klebosol 30 N 12 gemischt wurde. Dann wurden Ammoniumhydroxid, Isopropanol und Finish CT 34 E unter Rühren zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 11

20 **[0060]** Es wurde ein Allzweckreiniger hergestellt, indem Genapol UD 080 mit Hostapur SAS 60 gemischt wurde. Dann wurden Wasser, Klebosol 30 R 12 und Propylenglykol n-Butylether unter Rühren zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 12

25 **[0061]** Es wurde ein Fliesen-/Badreiniger hergestellt, indem Isopropanol mit Wasser gemischt wurde. Dann wurden Genapol UD 080, Hordaphos CC MS und Hostapur SAS 60 und zum Schluss Klebosol 30H25 unter Rühren zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 13

30 **[0062]** Es wurde ein Reiniger für Autowaschanlagen hergestellt, indem Genapol UD 110 und Genapol UD 50 nacheinander in Wasser gelöst wurden. Dann wurde Klebosol 30 R 12 zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 14

35 **[0063]** Es wurde ein Trocknungsmittel für Autowaschanlagen hergestellt, indem nacheinander Butyldiglykol, Essigsäure, conc., Genamin LAP 100 D und Praepagen 4317 gemischt wurden. Dann wurde Wasser und Klebosol 30 H 25 zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 15

40 **[0064]** Es wurde ein Heißwachs für Autowaschanlagen hergestellt, indem nacheinander Balsamterpentinöl, Spindelöl, Butyldiglykol, Genapol X 080 und Hoechst-Wachs KST gemischt wurden. Dann wurden Praepagen WKT, Wasser und Klebosol 30 H 25 zugemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 16

45 **[0065]** Es wurde ein Maschinengeschirreinerklarspüler hergestellt, indem nacheinander Zitronensäure, Cumolsulfonat, Genapol 2908 und Klebosol 30 H 25 in Wasser gelöst wurden. Nach der allgemeinen Vorschrift Durchführung der Maschinengeschirreinerklerspüler wurde Geschirr mit einem handelsüblichen Tabletten-Geschirreinerklerspüler gespült. Als Klarspüler wurde obige Formulierung eingesetzt. Diese Prozedur aus Reinigen und Klarspülen wurde noch einmal wiederholt und das Geschirr danach abgemustert. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

EP 1 215 276 A1

Beispiel 17

[0066] Wie in Beispiel 16 wird ein Maschinengeschirreinerklarspüler hergestellt. Zusätzlich wird Klebosol 30 H 25 untergemischt. Nach der allgemeinen Vorschrift Durchführung der Maschinengeschirreinerklarspüler wurde Geschirr zweimal mit einem handelsüblichen Tabletten-Geschirreinerklarspüler gespült und mit dem Klarspüler behandelt. Die Verwendung von Kieselöl ergibt klare Vorteile für die Reinigungswirkung. Die Zusammensetzung und die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 18

[0067] In einem Pflugscharmischer der Fa. Lödige wird ein pulverförmiger Maschinengeschirreinerklarspüler dadurch hergestellt dass die festen Komponenten, außer Enzyme, Bleiche und Parfüm, vorgelegt und gut gemischt werden. Dann werden das Alkylethoxylat und das Klebosol 30 V 50 aufgesprüht. Enzyme, Parfüm und Bleichsystem werden zum Schluss untergemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 19

[0068] Ein Flüssigwaschmittel wird dadurch hergestellt, dass man unter kräftigem Rühren Alkylbenzolsulfonat, Zitronensäure, Genapol 3070, Seife, Wasser, Siliconöl, Phosphonat, Polyglykolether und Klebosol 30 V 50 mischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 20

[0069] Ein Pulverwaschmittel wird dadurch hergestellt, dass man in einem Pflugscharmischer der Fa. Lödige Anti-schaum, Schichtsilicat, Soda, Sokalan CP5 und Zeolith A mischt und Genapol 3070 aufsprüht. Die restlichen Komponenten werden kurz untergemischt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 21

[0070] Ein Wäscheweichspüler wird dadurch hergestellt, dass bei 50 bis 60°C unter Rühren zunächst Lapnite RD und danach Praepagen WK in Wasser gelöst werden. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 22

[0071] Ein Wäscheweichspüler wird dadurch hergestellt, dass bei 50°C geschmolzenes Triethanolamin diesterquat (85 %) in vorgeheiztes Wasser gelöst wird, dann wird Genapol UD 088 eingerührt und die Lösung abgekühlt. Zum Schluss wird TexCare SRC-1 Dispersion und Klebosol 30 V 50 eingerührt.

Tabelle 1:

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Komponenten [%]	Vgl				Vgl		
Citronensäure monohydrat					3	3	3
Cumolsulfonat	2	2	2	2			
Genapol UD 080	9	9	9	9	0,5	0,5	0,5
Hordaphos CC MS					1	1	1
Hostapur SAS 60	8,3	8,3	8,3	8,3	3	3	3
Isopropanol					5	5	5
Propylenglykol n-Butylether	3	3	3	3			
Wasser	77,7	76,7	76,7	75,7	87,5	86,5	86
Klebosol 30 V 25		1		1			
Klebosol 20 H 12						1	1
Hectorit SKS-21			1				
TexCare SRC-1 Dispersion				1			
Finish CT 34 E							0,5

EP 1 215 276 A1

Tabelle 1: (fortgesetzt)

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
Komponenten [%]	Vgl				Vgl		
Dosierung	10g	10g	10g	10g	10g	10g	10g
Edding permanent/PVC Fliese	50/5	50/3,5	50/3,5	50/3	-	-	-
Signierkreide/PVC Fliese	50/3	50/2,5	50/2,5	50/2	-	-	-
Graphit/PVCFliese	5/1	2/1	3/1	2/1	-	-	-
Edding permanent/Keramik-Wandfliese	-	-	-	-	50/4	50/2	50/1
Signierkreide/Keramik-Wandfliese	-	-	-	-	50/2	50/1	50/1

Tabelle 2:

Beispiel	8	9	10	11	12	13	14	15
Komponenten [%]								
Ammoniumhydroxid (w= 25 %)		0,5	0,5					2
Balsamterpentinöl							18	13
Butyldiglycol					3			
Citronensäure monohydrat				2				
Cumolsulphonat							0,8	
Essigsäure, conc.	10						2	
Genagen CAB 818		0,5	0,5				5	
Genamin LAP 100 D				9	0,5			
Genapol LRO liquid	3					10		
Genapol O 020						3		
Genapol DU 080								2
Genapol DU 110								
Genapol DU 50								
Genapol X 080								
Genapol ZRO liquid	22,9							4
Hoechst-Wachs KST					1			
Hordaphos CC MS	42,7			8,3	3			
Hostapur SAS 60		29	29		3			
Isopropanol							10	
Praepagen 4317								11
Praepagen WKT				3				
Propylenglycol n-butylether								6
Spindelöl								
Wasser	19,4	69	68	75,7	88,5	86	59,2	57
Klebosol 30 R 12	2			2		1		5
Klebosol 30 H 25					1		5	
Klebosol 30 N 12		1	1					
Finish CT 34 E			1					
Dosierung						1:1000	1:1000	1:500

EP 1 215 276 A1

Tabelle 3:

Beispiel	16	17
Komponenten [%]	Vgl	
Citronensäure	3	3
Cumolsulfonat, 40 %	8	8
Genapol 2908	14	14
Wasser	75	74
Klebosol 30 H 25	0	1
Dosierung g/cycle	3g	3g
Reinigungswirkung %	75	90

Tabelle 4:

Beispiel	18	19	20	21	22	23
Komponenten [%]						
Alkylbenzolsulfonat			25	9		
Antischaum				1		
Citrat th	35					
Citronensäure			2			
Cumolsulfonat, 40 %						
Genapol 2822	1,5	1,5				
Genapol 2908						
Genapol 3070			9	8		
Genapol UD 088						0,5
Makrophos 1018		47				
Parfüm	0,3	0,3				
Peractive AC White	5	2				
Peractive AN				5		
Perborat mh	-	10		18		
Percarbonat	10	-				
Praepagen WK					6,7	
Savinase 6.0 TW	1,5	1,5		1,5		
Schichtsilicat	5	5,2		15		
Seife			5	1,5		
Soda	31,7	25,5		12,5		
Sokalan CP45	7,5	3,5				
Sokalan CP5				6		
Termamyl 120T	1,5	1,5				
Termamyl 60T				1,5		
TexCare SRC-1 Dispersion						4
Triethanolamin diesterquat (85 %)						5,5
Wasser			40		93,2	89
Zeolith A				20		
Wacker Siliconöl			1			
Phosphonat			1			
Polyglycoether			15			
Klebosol 30 V 50	1	2	2	1		1
Laponite RD					0,1	
Dosierung g/cycle	20g	20g	130g	20g	5-7g	5-7g

Liste der verwendeten Substanzen:

[0072]

5	Alkylbenzolsulfonat	Marlon ARL, Fa. Hüls
	Ammoniumhydroxid (w= 25 %)	Fa. Riedel de Haen
	Antischaum	Fa. Wacker
	Balsamterpentinöl	-
	Butyldiglycol	Fa. Merck
10	Citronensäure	Fa. Jungbunzlauer
	Citronensäure monohydrat	Fa. Jungbunzlauer
	Cumol sulphonat	Fa. Condea
	Essigsäure, conc.	Fa. Riedel de Haen
	Finish CT 34 E	Fa. Wacker
15	Genagen CAB 818	Fa. Clariant
	Genamin LAP 100 D	Fa. Clariant
	Genapol 2822	Fa. Clariant
	Genapol 2908	Fa. Clariant
	Genapol 3070	Fa. Clariant
20	Genapol LRO liquid	Fa. Clariant
	Genapol O 020	Fa. Clariant
	Genapol UD 080	Fa. Clariant
	Genapol UD 088	Fa. Clariant
	Genapol UD 110	Fa. Clariant
25	Genapol UD 50	Fa. Clariant
	Genapol X 080	Fa. Clariant
	Genapol ZRO liquid	Fa. Clariant
	Hectorit SKS-21	Fa. Clariant
	Hoechst-Wachs KST	Fa. Clariant
30	Hordaphos CC MS	Fa. Clariant
	Hostapur SAS 60	Fa. Clariant
	Isopropanol	Fa. Riedel de Haen
	Klebosol 20 H 12	Fa. Clariant
	Klebosol 30 H 25	Fa. Clariant
35	Klebosol 30 N 12	Fa. Clariant
	Klebosol 30 R 12	Fa. Clariant
	Klebosol 30 V 25	Fa. Clariant
	Klebosol 30 V 50	Fa. Clariant
	Laponite RD	Fa. Laporte
40	Makrophos 1018	Fa. BK Giulini
	Parfüm	Citronenparfüm 78122D, Fa. Orissa
	Peractive AC White	Fa. Clariant
	Peractive AN	Fa. Clariant
	Perborat mh	Fa. Degussa
45	Percarbonat	Oxyper C, Fa. Solvay Interlox
	Phosphonat	Dequest 2041, Fa. Monsanto
	Polyglycoether	Fa. Clariant
	Praepagen 4317	Fa. Clariant
	Praepagen WK	Fa. Clariant
50	Praepagen WKT	Fa. Clariant
	Propylenglycol n-butylether	Fa. Merck
	Savinase 6.0 TW	Fa. Solvay Enzymes
	Schichtsilicat	Fa. Clariant
	Seife	Liga Grundseife HM11E
55	Soda	Schwersoda, Fa. Matthes&Weber
	Sokalan CP45	Fa. BASF
	Sokalan CP5	Fa. BASF
	Spindelöl	-

Termamyl 120T	Fa. Solvay Enzymes
Termamyl 60T	Fa. Solvay Enzymes
TexCare SRC-1 Dispersion	Fa. Clariant
Triethanolamin diesterquat	Fa. Clariant
5 Wacker Siliconöl	Fa. Wacker
Wasser	-
Zeolith A	Wessalith P, Fa. Degussa

Patentansprüche

1. Wasch- und Reinigungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** es mikrodisperse, hydrophile silikathaltige Partikel enthält.
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel eine Teilchengröße von 1 bis 500 nm, bevorzugt 9 bis 50 nm aufweisen.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel an ihrer Oberfläche elektrisch geladen sind.
4. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Partikeln um kolloidale Kieselgele, kolloidale Kieselsole, Hectorite, Saponite oder Mischungen derselben handelt.
5. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich mindestens ein hydrophobierendes Agens enthält.
6. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den hydrophobierenden Agenzien um Silicone, Siliconöle, Fluorsiliconöle, Soil-release-Polymere, kationische Tenside und/oder organische Fluorverbindungen handelt.
7. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 5 und/oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichts-Verhältnis von silicathaltigen Partikeln zu hydrophobierenden Agenzien 100 zu 1 bis 1 zu 100 bezogen auf Aktivsubstanz beträgt.
8. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,01 bis 10 Gew.-% silicathaltige Partikel, 0,01 bis 10 Gew.-% hydrophobierende Agenzien und 80 bis 99,8 Gew.-% sonstige Waschmittel-/Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthält.
9. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,01 bis 10 Gew.-% silicathaltige Partikel, 0,01 bis 10 Gew.-% hydrophobierende Agenzien, 0,5 bis 60 Gew.-% grenzflächenaktive Stoffe und 20 bis 99,48 Gew.-% sonstige Waschmittelinhaltsstoffe enthält.
10. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,01 bis 10 Gew.-% silicathaltige Partikel, 0,5 bis 60 Gew.-% grenzflächenaktive Stoffe und 30 bis 99,49 Gew.-% sonstige Waschmittel-/Reinigungsmittelinhaltsstoffe enthält.
11. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** es weiterhin Builder, Cobuilder, Alkalilieferanten, anionische, nichtionische und zwitterionische Tenside, Antischaummittel, Dispergatoren, Komplexbildner, Bleichmittel, Bleichaktivatoren und -katalysatoren und/oder Enzyme enthält.
12. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Vollwaschmittel, Compact-Vollwaschmittel, Compact-Colorwaschmittel, Vollwaschmittel geringer Schüttdichte, Spezialwaschmittel, wie Wäschenaachbehandlungsmittel, Wäscheweichmacher, Fleckensalze, Bleichbooster, Gardinenwaschmittel, Wollwaschmittel, Baukasten-Waschmittel und gewerbliche Waschmittel handelt.

EP 1 215 276 A1

13. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Reinigungsmittel für harte Oberflächen, z.B. Fassaden-, Glas-, Metall, Fenster-, Fußboden- und Teppichbodenreiniger.

14. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um Handgeschirrspülmittel, Maschinengeschirreiniger, Maschinengeschirrspülmittel und Klarspüler handelt.

15. Verwendung von mikrodispersen, hydrophilen silikathaltigen Partikeln als Oberflächenbeschichtungsmittel zur Schmutzablösung und Verringerung der Wiederanschmutzneigung in Wasch- und Reinigungsmitteln.

16. Verwendung nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die silikathaltigen Partikel eine Teilchengröße von 1 bis 500 nm, bevorzugt 9 bis 50 nm, besitzen.

17. Verwendung nach Anspruch 15 und/oder 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel an ihrer Oberfläche elektrisch geladen sind.

18. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Partikeln um kolloidale Kieselgele, kolloidale Kieselsole, Hectorite, Saponite oder Mischungen derselben handelt.

19. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die silikathaltigen Partikel zusammen mit mindestens einem hydrophobierenden Agens verwendet werden.

20. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 15 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den hydrophobierenden Agenzien um Silicone, Siliconöle, Fluorsiliconöle, Soil-release-Polymere, kationische Tenside und/oder Fluorverbindungen handelt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 8892

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 36 03 471 A (WFK TESTGEWEBE GMBH) 6. August 1987 (1987-08-06) * Ansprüche 1,5-8 * * Beispiele 2-5 * * Spalte 3, Zeile 7 - Zeile 37 * * Spalte 4, Zeile 46 - Spalte 5, Zeile 2 * ---	1,3,4, 10-12, 15,17,18	C11D3/12 C11D17/06
X	EP 0 262 358 A (HENKEL KGAA) 6. April 1988 (1988-04-06) * Ansprüche 1-8 * * Beispiel * * Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 57 * ---	1,2,4,5, 7-11,13	
P,X	WO 01 83662 A (HENKEL KGAA) 8. November 2001 (2001-11-08) * Ansprüche * * Seite 2, Absatz 4 * * Seite 3, Absatz 3 - Absatz 4 * * Seite 7, Absatz 3 * * Seite 25, Absatz 3 - Absatz 6 * ---	1-4, 10-18	
P,X	WO 01 32820 A (HENKEL KGAA) 10. Mai 2001 (2001-05-10) * Ansprüche * * Beispiele 5,6 * * Seite 2, Absatz 3 - letzter Absatz * * Seite 6, Absatz 4 * * Seite 26, Absatz 3 - Seite 27, letzter Absatz * ---	1-4, 10-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
E	WO 01 96511 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Dezember 2001 (2001-12-20) * Ansprüche 1-19,46,66 * * Beispiele 1-29 * * Seite 50, Zeile 19 - Zeile 28 * --- -/--	1-4,10, 11,14-18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22. März 2002	Prüfer Neys, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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 03/82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 8892

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	WO 01 27236 A (HENKEL KGAA) 19. April 2001 (2001-04-19) * Ansprüche 1-3,5-9 * * Seite 3, Zeile 19 - Zeile 27 * -----	1,2,4, 10,11, 13,14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22. März 2002	Prüfer Neys, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres 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 1503.03.82 (P04003)

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

EP 01 12 8892

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.

22-03-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3603471	A	06-08-1987	DE	3603471 A1		06-08-1987
EP 0262358	A	06-04-1988	DE	3628406 A1		25-02-1988
			EP	0262358 A1		06-04-1988
WO 0183662	A	08-11-2001	DE	10021726 A1		15-11-2001
			AU	5837601 A		12-11-2001
			WO	0183662 A1		08-11-2001
WO 0132820	A	10-05-2001	DE	19952383 A1		17-05-2001
			AU	1646401 A		14-05-2001
			WO	0132820 A1		10-05-2001
WO 0196511	A	20-12-2001	WO	0196516 A1		20-12-2001
			US	2002028288 A1		07-03-2002
			WO	0196511 A2		20-12-2001
			WO	0196512 A2		20-12-2001
WO 0127236	A	19-04-2001	DE	19948859 A1		08-11-2001
			AU	7909900 A		23-04-2001
			WO	0127236 A1		19-04-2001

EPO FORM P0461

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