

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/054132 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 17/04**,
3/37, A47L 13/17

[DE/DE]; Am Steinebrück 88, 40589 Düsseldorf (DE).
ZIGANKE, Kerstin [DE/DE]; Osteroderstrasse 14, 40595
Düsseldorf (DE). **RYBINSKI, Wolfgang, von** [DE/DE];
Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14049

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2002 (11.12.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, BR, BY, CA, CN,
DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 62 811.0 20. Dezember 2001 (20.12.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): GLÜSEN, Birgit**



WO 03/054132 A1

(54) **Title:** OIL-ABSORBING CLEANING TISSUE

(54) **Bezeichnung:** ÖLABSORBIERENDES REINIGUNGSTUCH

(57) **Abstract:** The invention relates to a cleaning tissue for hard surfaces, wherein said cleaning tissue is impregnated with a polymer-surfactant complex.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Reinigungstuch für harte Oberflächen, das mit einem Polymer-Tensid-Komplex imprägniert ist.

Ölabsorbierendes Reinigungstuch

Die Erfindung betrifft ein Reinigungstuch für harte Oberflächen, das mit einem Polymer-Tensid-Komplex imprägniert ist.

In den verschiedensten Bereichen des Alltags fällt Schmutz an, der mit unterschiedlichen Mitteln, z.B. Tücher (u.a. aus Zellstoff oder Baumwolle) wieder von den Oberflächen entfernt werden muss.

Ein besonderes Problem stellt dabei öliger Schmutz dar, der von solchen Tüchern nicht in ausreichendem Maße aufgenommen wird. Zur Aufnahme von partikulärem Schmutz werden diese Tücher in der Regel angefeuchtet, was sich insbesondere auf die Ölaufnahmekapazität sehr negativ auswirkt. Daher sind die herkömmlichen Haushaltstücher für die Entfernung von öligem Schmutz ungeeignet, insbesondere, wenn das Tuch angefeuchtet ist.

Es existiert die Möglichkeit, herkömmliche Reiniger für harte Oberflächen auf mit Wasser befeuchtete Tücher zu geben und so öligen Schmutz besser zu lösen. Eine solche Vorgehensweise führt dazu, dass das Öl zwar z.T. dispergiert wird, aber zum größeren Teil auf der harten Oberfläche wegen des meist nicht ausreichenden Aufnahmevermögens des Tuches durch die beim Reinigen üblichen Wischbewegungen verteilt wird.

Die Aufgabe der Erfindung ist es daher, bei der Reinigung einer harten Oberfläche mit einem Tuch das Ölaufnahmevermögen und die Reinigungsleistung zu verbessern, so dass öliger Schmutz einfach von der Oberfläche entfernt werden kann.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Reinigungstuch für harte Oberflächen, das mit einem Polymer-Tensid-Komplex imprägniert ist.

Ein besonderer Vorteil ist es, dass ein solches Reinigungstuch insbesondere im feuchten Zustand eine hohe Ölaufnahmekapazität gleichzeitig mit hohem Ölrückhaltevermögen aufweist. Dieses hohe Ölrückhaltevermögen führt dazu, dass der ölige Schmutz nicht einfach wieder auf die Oberfläche abgegeben wird.

Geeignet sind Polymer-Tensid-Komplexe aus unterschiedlich geladenen Polyelektrolyten und Tensiden. Eingesetzt werden können daher Komplexe aus einem anionischen Polyelektrolyten mit einem kationischen Tensid oder einem kationischen Polyelektrolyten mit einem anionischen Tensid. Ebenso ist es möglich, einen Polymer-Tensid-Komplex aus einem kationischen oder anionischen Polyelektrolyten mit einem nichtionischen Tensid herzustellen.

Unter Imprägnieren ist dabei im erfindungsgemäßen Zusammenhang insbesondere das Durchtränken des Tuchmaterials mit entsprechenden Flüssigkeiten, beispielsweise mit der Lösung des Polymer-Tensid-Komplexes gemeint. Ebenfalls darunter zu fassen ist eine Beschichtung des Tuchmaterials mit dem Polymer-Tensid-Komplex.

Die Herstellung des Polymer-Tensid-Komplexes kann auf verschiedene Arten erfolgen: Entweder wird eine wässrige Tensidlösung zu einer wässrigen Polyelektrolytlösung titriert oder umgekehrt. Die Zugabe des Tensids zur der Lösung mit dem Polyelektrolyten ist bevorzugt, da die Erreichung des isoelektrischen Punktes einfacher zu bestimmen ist.

Der isoelektrische Punkt ist insbesondere wie folgt zu bestimmen. Bei der unter Rühren langsam erfolgenden Zugabe von Mengen, die über dem spezifischen isoelektrischen Punkt des Komplexes liegen, agglomeriert der Komplex und fällt entweder feinkörnig oder auch grobkörnig aus.

Die Applikation des Polymer-Tensid-Komplexes auf das Tuch kann insbesondere als Lösung oder Dispersion erfolgen. Bevorzugt erfolgt sie als Lösung oder in feinteiligen Dispersionen. Dies hat den Vorteil, dass das Tuch nicht durch grobkörnige Agglomerate verklebt wird.

Geeignete Lösungsmittel zur Herstellung des Polymer-Tensid-Komplexes können Wasser, wässrige Lösungen von Salzen, oder auch wässrige Gemische von organischen, mit Wasser ganz oder teilweise mischbaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Aceton oder Alkoholen wie Ethanol, Isopropanol, sind. Vorteilhafterweise können so auch nicht gut wasserlösliche oder wasserunlösliche Komponenten zur Herstellung des Polymer-Tensid-Komplexes verwendet werden.

Die Herstellung von klaren Lösung mittels der üblicherweise dazu verwendeten organischen Substanzen, wie Isopropanol oder Diethanolamin, erfolgt bevorzugt nach der Ausfällung des Komplexes und nicht während dessen Herstellung.

Geeignete anionische Polyelektrolyte enthalten anionische Gruppen wie Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylatgruppen. Besonders geeignete Polyelektrolyte sind Verbindungen, die die genannten anionischen Gruppen enthalten, insbesondere Polyester oder Polymere von olefinisch ungesättigten Verbindungen. Die Polymere von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die anionische Gruppen enthalten, sind besonders bevorzugt. Die Polyelektrolyte können in der protonierten Form sowie teilweise oder auch vollständig neutralisiert eingesetzt werden.

Als (olefinisch ungesättigte) Verbindungen können insbesondere folgende Monomere die zur Herstellung geeigneter Polyelektrolyte eingesetzt werden beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure sowie weiterhin Sulfonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, wie beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Vinylsulfonsäure. Die besonders bevorzugten Polyelektrolyte sind entweder vollständig aus den oben genannten Monomeren oder deren Mischungen aufgebaut oder enthalten diese oder deren Mischungen zu mindestens 25 Mol-%. Besonders bevorzugt wird Poly(4-styrolsulfonat) eingesetzt.

Kationische Tenside, die eine Ammoniumgruppe enthalten eignen sich beispielsweise zur Herstellung der Polymer-Tensid-Komplexe, wie beispielsweise

N-Benzyl-N,N-dimethylhexadecylammoniumchlorid. Insbesondere einsetzbar sind neben N-Benzyl-N,N-dimethylhexadecylammoniumchlorid dabei weitere Tenside mit Ammoniumgruppen, beispielsweise C₈-C₁₈-Alkyltrimethylammoniumchloride oder -bromide, Di-(C₁₂-C₁₈-Alkyl)-dimethylammoniumchloride oder Lauryl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Ebenfalls gut geeignet sind kationische Tenside, die Sulfoniumgruppen enthalten.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Polymer-Tensid-Komplexe bevorzugt aus einem kationischen Polyelektrolyten und einem anionischen oder nichtionischen Tensid hergestellt. Vorteilhafterweise eignen sich diese Polymer-Tensid-Komplexe besonders gut für die Beschichtung der Tücher. Sie zeigen dabei ein besonders stabiles Ölaufnahmevermögen.

Besonders bevorzugt ist ein Reinigungstuch mit einer Beschichtung aus einem kationischen Polyelektrolyten und einem anionischen Tensid.

Als kationische Polyelektrolyte eignen sich besonders Polyelektrolyte, die Amino-, Imino- oder quartäre Ammoniumgruppen tragen, insbesondere entsprechende Polyester und Polymere von olefinisch ungesättigten Verbindungen.

Insbesondere können solche Amino-, Imino- oder quartäre Ammoniumgruppen tragenden Polyelektrolyte unter Verwendung folgender Monomere (auch als Copolymere) hergestellt werden: Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylpyridiniumsalze oder Vinylimidazoliumsalze. Die besonders bevorzugten Polyelektrolyte sind entweder vollständig aus den oben genannten Monomeren oder deren Mischungen aufgebaut oder enthalten diese oder deren Mischungen zu mindestens 25 Mol-%.

Besonders bevorzugt sind Poly(diallyldimethylammoniumchlorid), Polyethylenimine oder Polypropylenimine sowie deren Alkoxylate.

Die kationischen Polyelektrolyte können in der Basenform, teilweise oder vollständig mit anorganischen oder organischen Säuren neutralisiert zur Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungstücher eingesetzt werden.

Quarternäre Ammoniumverbindungen können durch die Umsetzung der Aminofunktion mit Säuren oder durch Quarternisierungsmittel wie Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid erzeugt werden.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform sind die kationischen Polyelektrolyte ausgewählt aus Polyethylenimin, Polypropylenimin, ethoxylierten Polyethylenimin oder Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid).

Erfindungsgemäß einzusetzende anionische Tenside sind insbesondere Fettalkoholsulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Sulfobernsteinsäurehalb- und -diester, ethoxylierte Sulfobernsteinsäureester, Alkylbenzolsulfonate, Alkylglycerylethersulfonate, Fettalkoholpolyglykoethermethylcarboxylate, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylphenoethersulfate oder Alkyl- und Dialkylphosphate.

Ebenfalls geeignet sind sulfatierte Fettsäurealkanolamine, α -Sulfofettsäureester, Fettsäuremonoglyceride, Fettsäureester, -glykolate, oder -lactate oder die Alkalimetallsalze der natürlichen Fettsäuren.

Die Tenside können als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze von substituierter Aminen wie beispielsweise Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist das anionische Tensid ausgewählt aus C₉-C₁₈ Alkylsulfonaten, C₈-C₁₈ Alkylbenzolsulfonaten, C₁₂-C₁₆ Alkylsulfaten, C₆-C₁₆ Alkylsulfosuccinaten oder sulfatierten ethoxylierten C₁₂-C₁₆ Alkoholen. Insbesondere C₆-C₁₂ Alkylsulfosuccinate sind erfindungsgemäß geeignet.

Als nichtionische Tenside können zur Herstellung der Polymer-Tensid-Komplexe beispielsweise alkoxylierte C₆-C₂₂-Fettalkohole, C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside bzw. Mischungen davon eingesetzt werden.

C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether können durch die Formel (I) R¹O-(CH₂CH(CH₃)O)_p(CH₂CH₂O)_e-H, beschrieben werden, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 20, insbesondere 12 bis 18, Kohlenstoffatomen, p für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und e für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Es können auch endgruppenverschlossene C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykolether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen in denen die freie OH-Gruppe in der Formel I verethert ist. Typische Beispiele sind Mischether der Formel I, in der R¹ für einen technischen Fettalkoholrest, vorzugsweise C_{12/14}-Kokosalkylrest, p für 0 und e für 5 bis 10 stehen, die mit einer Butylgruppe verschlossen sind.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind weiterhin Alkylpolyglykoside (APG) der Formel II, R¹O[G]_x, in der R¹ für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, [G] für einen glykosidisch verknüpften Zuckerrest und x für eine Zahl von 1 bis 10 stehen.

Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad x von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Als glykosidische Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ (Formel II) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylelalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol sowie deren technische Gemische zu nennen.

Als weitere nichtionische Tenside können stickstoffenthaltende Tenside enthalten sein, z. B. Fettsäurepolyhydroxyamide, beispielsweise Glucamide, und Ethoxylate von Alkylaminen, vicinalen Diolen und/oder Carbonsäureamiden, die Alkylgruppen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, besitzen. Der Ethoxylierungsgrad dieser Verbindungen liegt dabei in der Regel zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Bevorzugt sind insbesondere die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegt das Molekulargewicht des Polymers zwischen 3 000 und 1 200 000 g/mol, insbesondere zwischen 5 000 und 800 000 g/mol. Beispielsweise sind Polyelektrolyte von etwa 10 000, 25 000, 500 000 oder 750 000 g/mol geeignet. Vorteilhafterweise bleiben Polymer-Elektrolyt-Komplexe, bei denen das Molekulargewicht größer/gleich 5 000 g/mol ist stabiler in Lösung also solche mit deutlich geringerem Molekulargewicht.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform liegt das Verhältnis von Polymer und Tensid im Polymer-Tensid-Komplex zwischen 1:10 und 1:0,1.

Das theoretische Verhältnis zwischen Polymer und Tensid im Komplex wird auf Basis der Monomeren des Polymers berechnet. Bevorzugt ist dabei ein Verhältnis von Polymer und Tensid zwischen 0,1:1 und 1:2.

Besonders bevorzugt sind molare Verhältnis zwischen Polymer und Tensid zwischen 1,2:1 und 1:0,5; insbesondere von 1:1. Beim Zutropfen beispielsweise der Tensidlösung zur Polymerlösung kann es bereits zur Ausbildung von Agglomeraten bei einem molaren Verhältnis zwischen 1:0,7 und 1:0,9, z.B. 1:0,8 (Polymer zu Tensid) kommen. Dieser Bereich ist ebenfalls besonders gut geeignet.

Es kann zusätzlich auch ein größere Menge Tensid auf das Tuch aufgebracht werden, um die Reinigungsleistung des Tuches noch zu erhöhen. Geeignet sind dafür beispielsweise die genannten anionischen, kationischen oder nichtionischen Tensid. Bevorzugt werden die gleichen Tenside zugesetzt, die schon als Tenside im Polymer-Tensid-Komplex vorhanden sind.

Das einzusetzende Reinigungstuch ist vorzugsweise ein poröses flächiges Tuch. Es kann aus einem faserigen oder zellulären flexiblen Material bestehen, das ausreichend Stabilität zur feuchten Anwendung aufweist und das ausreichende Mengen des Polymer-Tensid-Komplexes zurückhalten kann, ohne dass während der Lagerung ein nennenswertes Auslaufen oder Ausbluten des Mittels erfolgt. Zu diesen Tüchern gehören Tücher aus gewebtem und ungewebtem synthetischen und natürlichen Fasern, Filz, Papier oder Schaumstoff, wie hydrophilem Polyurethanschaum.

Vorzugsweise werden hier herkömmliche Tücher aus ungewebtem Material (Vliese) verwendet. Vliese sind im allgemeinen als adhäsiv gebundene faserige Produkte definiert, die eine Matte oder geschichtete Faserstruktur aufweisen, oder solche, die Fasermatten umfassen, bei denen die Fasern zufällig oder in statistischer Anordnung verteilt sind. Die Fasern können natürlich sein, wie Wolle, Seide, Jute, Hanf, Baumwolle, Lein, Sisal oder Ramie; oder synthetisch, wie Rayon, Celluloseester, Polyvinyl-derivate, Polyolefine, Polyamide oder Polyester. Im allgemeinen ist jeder Faserdurchmesser bzw. -titer für die vorliegende Erfindung geeignet. Die hier eingesetzten ungewebten Stoffe neigen aufgrund der zufälligen oder statistischen Anordnung von Fasern in dem ungewebten Material, die ausgezeichnete Festigkeit in allen Richtungen verleihen, nicht zum Zerreißen oder Zerfallen, wenn sie angefeuchtet zum Abwischen von harten Oberflächen benutzt werden. Beispiele für ungewebte Stoffe, die sich als Substrate in der vorliegenden Erfindung eignen, sind beispielsweise aus WO 93/23603 bekannt.

Bevorzugte poröse und flächige Reinigungstücher bestehen aus einem oder verschiedenen Fasermaterialien, insbesondere aus Baumwolle, veredelter Baumwolle, Polyamid, Polyester oder Mischungen aus diesen. Vorzugsweise weisen die Reinigungssubstrate in Tuchform eine Fläche von 10 bis 5000 cm², vorzugsweise von 50 bis 2000 cm², insbesondere von 100 bis 1500 cm² und besonders bevorzugt von 200 bis 1000 cm² auf. Die Grammatur des Materials beträgt dabei üblicherweise zwischen 20 und 1000 g/m², vorzugsweise von 30 bis 500 g/m² und insbesondere von 50 bis 150 g/m².

Besonders bevorzugt ist das Tuchmaterial ausgewählt aus Baumwolle, veredelter Baumwolle, Polyamid, Polyester oder Mischungen aus diesen.

Gemäß einer weiteren besonderen Ausführungsform weist das Tuch eine Prägestruktur auf. Ein besonderer Vorteil der Prägung ist, dass eine größere Oberfläche hergestellt wird, die eine entsprechend höheren Menge an Polymer-Tensid-Komplex aufnehmen kann. Das Ölrückhalte- und Ölaufnahmevermögen kann so deutlich gesteigert werden.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Reinigungstuches ist, dass es sowohl feucht als auch trocken angeboten werden kann. Für Applikationen, bei denen eine Benetzung des Tuches mit Wasser nicht ohne Probleme möglich ist, kann eine feuchte Darreichungsform gewählt werden, während sich für die Anwendung im Haushalt auch die beschichteten Tücher in trockener Form anbieten. Das Reinigungstuch ist sowohl für die einmalige Benutzung als auch zur mehrmaligen Verwendung geeignet.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Tuches mit einer Beschichtung aus Polymer-Tensid-Komplex zur Aufnahme von Schmutz, insbesondere von öligem, bevorzugt flüssig-öligem Schmutz, wie beispielsweise Salat- oder Schmieröl.

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Reinigungstuch feucht verwendet. Das Anfeuchten des Tuches führt vorteilhafterweise dazu, dass neben dem öligen Schmutz auch partikulärer Schmutz, z.B. Staub, aufgenommen werden kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen, insbesondere von harten Oberflächen, bei dem ein Reinigungstuch verwendet wird, das mit einem Polymer-Tensid-Komplex imprägniert ist.

Die im folgenden angeführten Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiele:**Herstellung des Polymer-Tensid-Komplexes:**

Das stöchiometrische Verhältnis der beiden Reaktanden wird anhand der molaren Masse ausgerechnet. Beim Polymer bezieht man sich auf das Molgewicht des Monomers. Falls das Polymer noch nicht kationisch geladen ist, wird es mit einer Salzsäure, welche eine Konzentration von $c=0,1$ mol/l hat, quarterniert.

Wässrige Stammlösungen des Tensids und des Polyelektrolyten mit Konzentrationen des Polyelektrolyten von $c=0,125$ mol/l und des Tensids von $c=0,05$ mol/l werden hergestellt. Eine entsprechende Menge des Polymers wird in ein Becherglas abpipettiert und mit destilliertem Wasser verdünnt. Das Tensid wird mittels eines Dosimaten (Model 665, Fa. Metrohm) mit einer Geschwindigkeit von 2,5ml pro Minute unter Rühren hinzugetropft. Bei einer Tensid-Zugabe über den isoelektrischen Punkt hinaus, welcher für jedes Gemisch spezifisch ist, agglomeriert die Lösung und der Polymer-Tensid-Komplex fällt teilweise feinkörnig wie auch grobkörnig aus. Die Konfektionierung von klaren Proben mit Hilfe von organischen Substanzen (z.B. mit Isopropanol oder Diethanolamin) erfolgte bevorzugt nach der Ausfällung des Komplexes und nicht während dessen Herstellung.

Beschichtung des Tuches:

Die Menge der Lösung zur Modifikation variiert nach dem Aufsaugvermögen des Vlies (Maße 9,5cm * 5cm). Für die Durchführung des Aufsaugvermögens von Öl und dessen Freisetzung wurde ein Vlies der Firma Buckeye, Steinfurt mit der Bezeichnung Walkisoft® Double-S verwendet. Es handelt sich dabei um ein strukturiertes Gewebe mit einer üblichen Grammaturn von 60 g/m² und einer Dicke von 0,8 mm (einlagig).

1.

Das Vlies wird mit der entsprechenden Menge an homogener Lösung getränkt, d.h. es sind keine Agglomerate vorhanden. Dies wird erreicht, indem man unter den isoelektrischen Punkt des jeweiligen Gemisches bleibt oder die Proben mittels org. Substanzen konfektioniert. Nach dem Tränken wird der Beladungstest sofort oder nach mehrstündigem Trocknen des Vlieses an der Luft und wieder befeuchten durchgeführt.

2.

Die Modifikation des Vlieses kann auch in einzelnen Schritten durchgeführt werden. Dazu wird das Substrat je nach seiner Ladung zunächst mit dem, der Ladung des Tuch entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten benetzt. Das überschüssige Polymer kann, muss jedoch nicht unbedingt, durch ein Tränken mit destilliertem Wasser hinausgespült werden. Nun wird das entsprechende Tensid zur Herstellung des Polymer-Tensid-Komplexes aufs Vlies gegeben. Der Beladungstest kann sofort oder nach mehrstündigen Trocknen an der Luft und wieder befeuchten des Substrates erfolgen.

Durchführung der Messung des Ölaufnahmevermögens:

Das Zellstoffvlies wird zusammengelegt, so dass es nur noch ein Viertel seiner Fläche hat. Darauf werden 2,5 ml der Komplex-Lösung mit Hilfe eines Transferpettors hinzu. Dabei ist zu beachten, dass das Vlies durchgehend getränkt ist. Das Substrat wird auf eine Instrumentenschale, welche schräg (45°) steht, gelegt und leicht angedrückt. So soll das Entstehen von Luftblasen, und die damit verbundene Sogwirkung verhindert werden. Das Mazola[®] Keimöl (reines Maiskeimöl) wird in schneller Tropfenfolge mittels einer 1ml Spritze und einer Kanüle (0,8*40) hinzugegeben, bis das Öl nicht mehr aufgenommen wird und am unteren Rand des Vlieses hinunter läuft. Durch Rückwägung wird die Ölmenge bestimmt. Zum Vergleich wurde ein Tuch getestet, dass mit 2,5 ml H₂O (destilliert) durchtränkt wurde.

Ergebnisse Ölaufnahmevermögen:

a) Komplex aus kationischem Polyelektrolyt und anionischem Tensid:

1. Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (Superfloc[®], Cytec)

MG= 400.000-500.000 g/mol/

Sulfobernsteinsäurebis-2-ethylhexylester, Natriumsalz (Texin DOS, Cognis)

im Verhältnis: 2,096:1,935 mmol in 250ml

2. Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid),(Aldrich)

MG= 5.000-20.000 g/mol /

Dodecylbenzolsulfonat, Natrium-Salz

im Verhältnis 1:0,85; 2 mmol zu 1,7 mmol in 1 l

b) Komplex aus anionischem Polyelektrolyt und kationischem Tensid:

Poly(4-styrolsulfonat) Natriumsalz (Versa[®], National Starch and Chemical Corp.); MG = 1.000.000 g/mol/

N-Benzyl-N,N-dimethylhexadecylammoniumchlorid

im Verhältnis 1:1; jeweils 2,5 mmol in 250 ml

c) Komplex aus kationischem Polyelektrolyt und nichtionischem Tensid:

Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (Superfloc[®], Cytec)

MG= 400.000-500.000 g/mol /

alkoxylierter C₁₀₋₁₄-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Laureth-6)
(Dehydol[®] 980, Cognis)

im Verhältnis 1:1; jeweils 2,5 mmol in 250ml

Tabelle 1:

Menge des aufgenommenen Öls in g

Versuchsnr.	Dest. H ₂ O	a1)	a2)	b)	c)
1	0,17	0,48	0,52	0,76	0,37
2	0,23	0,44	0,6	0,50	0,37
3	0,17	0,46	0,65	0,64	0,37
4	0,20	0,47	-	0,42	0,34
5	0,17	0,44	-	0,54	0,34
Durchschnitt	0,188	0,458	0,59	0,572	0,358

Im Vergleich zu dem mit destilliertem Wasser getränktem Tuch zeigen die mit Polymer-Tensid-Komplex beschichteten Tücher eine deutlich höhere Ölaufnahmekapazität.

Die Beschichtungen der Tücher mit Polymer-Tensid-Komplex aus einem kationischem Polyelektrolyt und anionischem (a) bzw. nichtionischen (c) Tensid zeigen eine sehr geringe Schwankungsbreite der Messwerte im Vergleich zu Tuch b) (anionischer Polyelektrolyt:kationisches Tensid).

Tuch b) zeigt dabei aber das durchschnittlich höchste Ölaufnahmevermögen, während das Tuch c) mit dem nichtionischen Tensid im Vergleich mit den Tüchern a) eine etwas geringere Kapazität zeigt, die aber dennoch nahezu das Doppelte des Vergleichswert mit Wasser ist.

Durchführung der Messung des Ölrückhaltevermögens:

Das Zellstoffvlies (Maße: 9,5 * 5 cm) wird zusammengelegt, so dass es nur noch ein Viertel seiner Fläche hat. Es werden jeweils 2,5 ml der Komplex-Lösung mit Hilfe eines Transferpettors hinzugegeben. Dabei ist darauf zu achten, dass das Vlies durchgehend getränkt ist. Das Substrat wird auf einer Instrumentenschale,

welche schräg (45°) steht, gelegt und leicht angedrückt. So soll das Entstehen von Luftblasen, und die damit verbundene Sogwirkung verhindert werden.

Das Mazola[®] Keimöl (reines Maiskeimöl), welches mit dem Anthrachinon-Farbstoff Macrolex Grün-5-B (Bayer, CAS-Nr. 128-80-3) angefärbt worden ist, wird in schneller Tropfenfolge mittels einer 1ml Spritze und einer Kanüle (0,8*40) hinzugegeben, bis das Öl nicht mehr aufgenommen wird und am unteren Rand des Vlieses hinunter läuft. Durch Rückwägung wird die Ölmenge bestimmt. Das Vlies wird vom Tablett abgenommen und ca. 5 Sekunden in einem mit 70 ml destilliertem Wasser gefüllten Schraubdeckelglas ausgespült und trocken gelassen. Die Lösung wird nun mit 20 ml dünnflüssigem Paraffin (DAB-Qualität) ausgeschüttelt.

Die Phasentrennung wird durch Zentrifugation (Variofuge 3.0 R; Heraeus) bei 4000 Umdrehungen pro Minute innerhalb von 20 Minuten herbeigeführt.

Die obere Phase, welche Paraffin, Farbstoff und Öl enthält, wurde zur quantitativen Bestimmung des Ölgehaltes in einem UV-VIS Spektralphotometers (Lambda 20, Perkin Elmer) bei einer Wellenlänge von 404 nm vermessen. Zur Bestimmung des Ölgehaltes der Phase wurde eine Eichkurve mit in Paraffin eingewogenem, mit Macrolex Grün markiertem Öl aufgenommen, wobei als Nullwert reines Paraffin gemessen wurde. Diese Vorgehensweise wurde für die Polymere (A) bzw. die Tenside B) allein, sowie die entsprechenden Polymer-Tensid-Komplexe (C) bestimmt.

Das Ölrückhaltevermögen wird aus der Differenz zwischen der Menge aufgenommenem und abgegebenen Öl geteilt durch die Menge an aufgenommenem Öl berechnet.

Polymer:

A1) Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (Superfloc[®], Cytec);

MG= 400.000-500.000 g/mol; 2,096 mmol in 250 ml

A2) Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid),(Aldrich)

MG= 5.000-20.000 g/mol; 2 mmol/l

Tensid:

B1) Sulfobernsteinsäurebis-2-ethylhexylester, Natriumsalz
(Texin DOS, Cognis), 1,935 mmol in 250 ml

B2) Dodecylbenzolsulfonat, Natrium-Salz
1,7 mmol/l

Polymer-Tensid-Komplex:

C1) Komplex aus kationischem Polyelektrolyt und anionischem Tensid:
Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid) (Superfloc[®], Cytec) MG= 400.000-
500.000g/mol) / Sulfobernsteinsäurebis-2-ethylhexylester, Natriumsalz
(Texin DOS, Cognis) im Verhältnis: 2,096:1,935 mmol in 250ml)

C2) Komplex aus kationischem Polyelektrolyt und anionischem Tensid:
Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid),(Aldrich)
MG= 5.000-20.000 g/mol / Dodecylbenzolsulfonat, Natrium-Salz
im Verhältnis 1:0,85; 2 mmol zu 1,7 mmol in 1 l

Es wurden jeweils drei Messungen pro Substanz durchgeführt und der Mittelwert dazu gebildet.

Ergebnisse Ölrückhaltevermögen:

Tabelle 2:

	Polymer		Tensid		Polymer-Tensid-Komplex	
	(A1)	(A2)	(B1)	(B2)	(C1)	(C2)
Menge an Öl in g						
abgegeben (berechnet)	0,175	0,2	0,395	0,66	0,132	0,15
aufgenommen	0,323	0,38	0,55	0,76	0,397	0,59
Ölrückhalte- vermögen (%)	45,8	46,3	28,2	13,6	66,8	74,4

Die Messungen zeigen, dass das Ölrückhaltevermögen von nur mit einem Tensid getränkten Tüchern deutlich geringer im Vergleich zu den Tüchern mit Polymer-Tensid-Komplexen ist. Zwar ist die Ölaufnahmekapazität höher, aber das Öl wird auch sehr leicht wieder abgegeben und bleibt nicht auf dem Tuch adsorbiert. Bei der Messung der Polyelektrolyten alleine zeigt sich, dass zwar auch die Menge an aufgenommenem Öl niedriger ist, aber eine deutlich höhere Menge an Öl im Vergleich zum mit den Polymer-Tensid-Komplex getränkten Tüchern wieder abgegeben wird. Das höchste Ölrückhaltevermögen weisen die mit Polymer-Tensid-Komplex getränkten Tücher auf.

Mit dem Polymer-Tensid-Komplex C2 konnte im Vergleich zu C1 ein noch höheres Ölrückhaltevermögen bei gleichzeitiger starker Verringerung der eingesetzten Konzentration des Komplexes erzielt werden.

Patentansprüche:

1. Reinigungstuch für harte Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass das Tuch mit einem Polymer-Tensid-Komplex imprägniert ist.
2. Reinigungstuch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymer-Tensid-Komplex aufgebaut ist aus einem kationischen Polyelektrolyt und einem anionischen oder nichtionischen Tensid.
3. Reinigungstuch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der kationische Polyelektrolyt ausgewählt ist aus Polyestern, Polyurethanen, Polymeren von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder Polyelektrolyten, die Amino-, Imino- oder quartäre Ammoniumgruppen tragen.
4. Reinigungstuch nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere ausgewählt sind aus Polyethylenimin, Polypropylenimin, ethoxylierten Polyethylenimin oder Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid).
5. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymer-Tensid-Komplex aufgebaut ist aus einem kationischen Polyelektrolyten und einem anionischen Tensid.
6. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid ausgewählt ist aus Alkylbenzolsulfonaten, Fettalkoholsulfaten, Fettalkoholpolyglykoethersulfaten, Alkylglyceryl-ethersulfonaten, Fettalkoholpolyglykoethermethylcarboxylaten, Paraffinsulfonaten, Olefinsulfonaten, Sulfobernsteinsäurehalb- und -diester, ethoxylierten Sulfobernsteinsäureestern, Alkylphenolethersulfaten oder Alkyl- und Dialkylphosphaten.
7. Reinigungstuch nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische Tensid ausgewählt ist aus C₉-C₁₈ Alkansulfonaten, C₈-C₁₈

Alkylbenzolsulfonaten, C₁₂-C₁₆ Alkylsulfaten, C₆-C₁₈ Alkylsulfosuccinaten oder sulfatierten ethoxylierten C₁₂-C₁₆ Alkoholen.

8. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus alkoxylierten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, C₆-C₂₂-Alkylalkoholpolyglykoether, Alkylpolyglykoside sowie stickstoffhaltige Tenside bzw. Mischungen davon.
9. Reinigungstuch nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus alkoxylierten C₈-C₁₆-Fettalkoholen, C₁₂-C₁₈-Alkylalkoholpolyglykoether, C₈-C₁₄-Alkylpolyglucosiden, Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.
10. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polymers zwischen 3 000 und 1 200 000 g/mol, insbesondere zwischen 5000 und 800 000 g/mol, liegt.
11. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polymer zu Tensid zwischen 1:10 und 1:0,1 liegt.
12. Reinigungstuch nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Polymer zu Tensid zwischen 1:2 und 1:0,1 und insbesondere zwischen 1:1,2 und 1:0,5 liegt.
13. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Tuchmaterial ausgewählt ist aus ungewebten Tüchern.
14. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Tuchmaterial geprägt ist.
15. Reinigungstuch nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Tuchmaterial ausgewählt ist aus Baumwolle, veredelter Baumwolle, Polyamid, Polyester oder Mischungen aus diesen.

16. Verwendung eines Tuches mit einer Beschichtung aus Polymer-Tensid-Komplex zur Aufnahme von Schmutz, insbesondere öligem Schmutz.
17. Verwendung eines Tuches nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Reinigungstuch feucht eingesetzt wird.
18. Verfahren zur Reinigung von Oberflächen, insbesondere harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Tuch mit einer Beschichtung aus Polymer-Tensid-Komplex verwendet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/14049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC 7 C11D17/04 C11D3/37 A47L13/17				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D A47L A61K				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X A A A A	<p>WO 01 35905 A (PROCTER & GAMBLE) 25 May 2001 (2001-05-25) page 12, line 15 - line 32; claims 1-6,10; examples 2,6</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p>EP 0 273 594 A (AIRWICK IND) 6 July 1988 (1988-07-06) claim 1; examples 6,8</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p>WO 01 30128 A (DOW CHEMICAL CO) 3 May 2001 (2001-05-03) claim 1; examples 16-20</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p>DE 24 58 742 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 26 June 1975 (1975-06-26) page 7, paragraph 2; claim 1; example 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	<p>1-7, 11-18 8-10</p> <p>1,2,5-9, 13-18</p> <p>1-3,5, 13-18</p> <p>1-6, 8-10,13, 15-18</p>		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p>
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>* & * document member of the same patent family</p>			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
9 April 2003		22/04/2003		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Saunders, T		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14049

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0135905	A	25-05-2001	AU 1775501 A	30-05-2001
			BR 0015654 A	23-07-2002
			CZ 20021636 A3	13-11-2002
			EP 1229897 A2	14-08-2002
			WO 0135905 A2	25-05-2001
			US 2002145071 A1	10-10-2002
EP 0273594	A	06-07-1988	US 4753844 A	28-06-1988
			US 4725489 A	16-02-1988
			AU 594841 B2	15-03-1990
			AU 8192487 A	09-06-1988
			BR 8706591 A	19-07-1988
			DK 635687 A	05-06-1988
			EP 0273594 A1	06-07-1988
			IE 873188 L	04-06-1988
			NZ 222699 A	27-03-1990
			PT 86274 A , B	01-01-1988
			JP 63222728 A	16-09-1988
			ZA 8709085 A	26-10-1988
WO 0130128	A	03-05-2001	WO 0130128 A1	03-05-2001
DE 2458742	A	26-06-1975	US 3954113 A	04-05-1976
			DE 2458742 A1	26-06-1975
			DK 651974 A , B,	18-08-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/14049

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C11D17/04 C11D3/37 A47L13/17		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C11D A47L A61K		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A A A A	WO 01 35905 A (PROCTER & GAMBLE) 25. Mai 2001 (2001-05-25) Seite 12, Zeile 15 - Zeile 32; Ansprüche 1-6,10; Beispiele 2,6 --- EP 0 273 594 A (AIRWICK IND) 6. Juli 1988 (1988-07-06) Anspruch 1; Beispiele 6,8 --- WO 01 30128 A (DOW CHEMICAL CO) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Anspruch 1; Beispiele 16-20 --- DE 24 58 742 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 26. Juni 1975 (1975-06-26) --- Seite 7, Absatz 2; Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-7, 11-18 8-10 1,2,5-9, 13-18 1-3,5, 13-18 1-6, 8-10,13, 15-18
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
9. April 2003	22/04/2003	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Saunders, T	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14049

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0135905	A	25-05-2001	AU 1775501 A	30-05-2001
			BR 0015654 A	23-07-2002
			CZ 20021636 A3	13-11-2002
			EP 1229897 A2	14-08-2002
			WO 0135905 A2	25-05-2001
			US 2002145071 A1	10-10-2002
EP 0273594	A	06-07-1988	US 4753844 A	28-06-1988
			US 4725489 A	16-02-1988
			AU 594841 B2	15-03-1990
			AU 8192487 A	09-06-1988
			BR 8706591 A	19-07-1988
			DK 635687 A	05-06-1988
			EP 0273594 A1	06-07-1988
			IE 873188 L	04-06-1988
			NZ 222699 A	27-03-1990
			PT 86274 A ,B	01-01-1988
			JP 63222728 A	16-09-1988
			ZA 8709085 A	26-10-1988
WO 0130128	A	03-05-2001	WO 0130128 A1	03-05-2001
DE 2458742	A	26-06-1975	US 3954113 A	04-05-1976
			DE 2458742 A1	26-06-1975
			DK 651974 A ,B,	18-08-1975