(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
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/055145 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C11D 3/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014203

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2003 (13.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 58 831.7 17. Dezember 2002 (17.12.2002) DE

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

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **DREJA, Michael** [DE/DE]; Weyertal 106, 50931 Köln (DE). **NOGLICH, Jürgen** [DE/DE]; Henri-Dunant-Strasse 7, 40474 Düsseldorf (DE). **GUCKENBIEHL, Bernhard** [DE/IT]; Viale Como, 22, I-22074 Lomazzo (IT).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AU, BR, CA, CN, DZ, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

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

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

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.

WO 2004/055145 A1

(54) Title: CLEANER FOR HARD SURFACES

(54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL FÜR HARTE OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: Disclosed is a cleaner for hard surfaces, especially glass. The application of said cleaner containing a colloidal silica sol results in a modification of the streaming potential of the surface by -5 to -50 mV such that said cleaner can be used in a method for hydrophilizing hard surfaces by bringing said surface into contact with the inventive cleaner and for cleaning hard surfaces.

(57) Zusammenfassung: Durch die Anwendung eines Reinigungsmittels für harte Oberflächen, insbesondere Glas, enthaltend ein kolloidales Silica-Sol, wird das Strömungspotential der Oberfläche um -5 bis -50 mV verändert, so dass dieses Mittel in einem Verfahren zur Hydrophilierung harter Oberflächen durch Inkontaktbringen der Oberfläche mit dem Mittel sowie zur Reinigung harter Oberflächen eingesetzt werden kann.

„Reinigungsmittel für harte Oberflächen"

Die Erfindung betrifft wäßrige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, die ein kolloidales Silica-Sol enthalten und durch deren Anwendung die negative Ladung der Oberfläche vergrößert wird.

Die Reinigung harter Oberflächen und insbesondere die Reinigung von Glas hat neben dem hygienischen Aspekt auch eine ästhetische Seite. So ist es wünschenswert, daß eine gereinigte Fläche möglichst schnell und gleichmäßig trocknet, um die Bildung unschöner tropfen- oder streifenförmiger Rückstände („Nasen") nach Möglichkeit zu vermeiden. Diese können jedoch nicht nur nach der Reinigung, insbesondere bei der Verwendung harten Wassers, entstehen, sondern auch zwischen den Reinigungsvorgängen, wenn die Oberfläche erneut in Kontakt mit Wasser gerät, sog. Regeneffekt. Dies ist beispielsweise in Badezimmern der Fall, vor allem aber bei der Witterung ausgesetzten Oberflächen wie Fenstern etc. Daher ist generell die schnelle Trocknung der Oberflächen erstrebenswert. Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Oberfläche über einen längeren Zeitraum flächig benetzt wird, anstatt daß der Film aufreißt, was ebenfalls zu „Nasen" führt. Die flächige Benetzung mit einem dünnen Film trägt ebenfalls zur schnellen Trocknung bei; zudem werden winzige Schmutzpartikel gleichmäßig verteilt, anstatt in den „Nasen" konzentriert aufzutreten, so daß die Oberfläche optisch sauberer wirkt. Ein weiterer Aspekt, wiederum vor allem bei der Witterung ausgesetzten Flächen, ist die Verringerung der Wiederanschmutzungsneigung gereinigter Flächen, da es für den Verbraucher erstrebenswert ist, einen möglichst langen Zeitraum zwischen zwei Reinigungsvorgängen verstreichen zu lassen, ohne daß die Oberfläche für den Betrachter schmutzig erscheint. Zudem ist auch eine Antibeschlagwirkung wünschenswert, um die Kondensation von Wasser auf der Oberfläche zu minimieren. Um all diesen Vorgaben gerecht zu werden, sollte der Reiniger die zu reinigende Oberfläche dergestalt modifizieren, daß sich das Benetzungsverhalten gegenüber einer unbehandelten Oberfläche verändert, so daß sie weniger schnell verschmutzt und schnell ohne die Bildung von „Nasen" trocknet.

Die europäische Anmeldung EP 1 215 276 (Clariant) beschreibt Wasch- und Reinigungsmittel, die mikrodisperse silikathaltige Partikel enthalten. Hierbei kann es sich auch um kolloide Kieselsole handeln. Diese Partikel sollen als Oberflächenbeschichtungsmittel wirken und zu einer verbesserten Schmutzablösung bei gleichzeitiger Verringerung der Wiederanschmutzneigung führen. Über eine weitergehende Veränderung der Oberflächen-

beschaffenheit oder über eine Antiregen-/Antibeschlagwirkung wird keine Aussage getroffen.

Die DE 199 52 383 A1 (Henkel) beschreibt ebenfalls Wasch- und Reinigungsmittel, welche durch die enthaltenen Partikel mit einer Teilchengröße von 5 bis 500 nm einer zu reinigenden Oberfläche temporär schmutzabweisende Eigenschaften verleihen können. Als Partikel können hierbei unter anderem auch SiO_2-Sole eingesetzt werden. Die nanoskaligen Partikel führen zu einer Erhöhung der Benetzbarkeit der zu reinigenden Substrate. Auch in diesem Fall wird über eine weitergehende Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit ebenso keine Aussage gemacht wie über eine eventuelle Antiregen- oder Antibeschlagwirkung.

Gegenstand der Offenlegungsschrift DE 100 21 726 A1 (Henkel) ist die Verwendung nanoskaliger Teilchen zur Verbesserung der Schmutzablösung und oder Reduzierung der Wiederanschmutzbarkeit vor allem textiler, aber auch harter Oberflächen. Bei den eingesetzten Teilchen kann es sich wiederum um SiO_2-Sole handeln. Die Partikel bewirken eine Steigerung der Hydrophilie der Oberfläche sowie eine Strukturierung der Oberfläche, wobei letzterer Punkt nicht näher erläutert wird. Weitere Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit werden ebensowenig beschrieben wie eine etwaige Antiregen- oder Antibeschlagwirkung.

In der Patentanmeldung US 2002/0045010 A1 (Procter & Gamble) werden schließlich Mittel beschrieben, welche ein Nanopartikel-System enthalten und zur Oberflächenmodifikation bei allen harten Oberflächen eingesetzt werden können. Die Oberflächenmodifikation kann unter anderem eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften bewirken: Benetzung, Filmbildung, schnelles Trocknen, gleichmäßiges Trocknen, Schmutzablösung, Selbstreinigung, geringere Fleckenbildung, Reduzierung der Wiederanschmutzbarkeit, saubereres Erscheinungsbild, verbesserter Glanz, usw. Die Oberfläche wird mit dem Mittel ganz oder teilweise beschichtet. Nach dem Trocknen, an der Luft oder durch Heizen etc., und/oder dem Aushärten ist die Oberfläche permanent oder zumindest für einen längeren Zeitraum modifiziert.

Der Stand der Technik kennt also bereits einige Mittel, die einige der angesprochenen Probleme zu lösen vermögen. Wünschenswert ist es jedoch, mittels eines Reinigungsmittels eine zu reinigende Oberfläche dergestalt zu modifizieren, daß sich zum einen das Netz- und Ablaufverhalten von Wasser derart ändert, daß ein flächiger, schnelltrocknen-

der Film entsteht, der beim Trocknen nicht aufreißt und zur Bildung von „Nasen" neigt. Andererseits soll die Neigung zur Wiederanschmutzung sowie zum Beschlagen gesenkt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Reinigungsmittels für harte Oberflächen, insbesondere Glas, durch welches die zu reinigende Oberfläche flächig benetzt wird und schnell trocknet sowie eine geringe Neigung zum Beschlagen und Wiederanschmutzen zeigt.

Es wurde gefunden, daß Reinigungsmittel, denen bestimmte kolloidale, nanopartikuläre Silica-Sole zugesetzt werden, eine Veränderung des Strömungspotentials der gereinigten Oberfläche zu negativeren Werten hin bewirken und daß mit solchen Mitteln gereinigte Oberflächen flächig benetzt werden, gleichmäßig ohne die Bildung von „Nasen" trocknen und weniger schnell beschlagen oder verschmutzen.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, enthaltend ein kolloidales nanopartikuläres Silica-Sol, dadurch gekennzeichnet, daß durch seine Anwendung das Strömungspotential der Oberfläche um –5 bis –50 mV verändert wird, verglichen mit einer unbehandelten Oberfläche.

Durch den Einsatz dieser Reinigungsmittel erfolgt vorzugsweise eine Hydrophilierung der Oberfläche, die zu einer langanhaltenden Benetzbarkeit der Oberfläche als flächiger Film führt. Hierdurch werden die Schmutzpartikel gleichmäßig verteilt und bilden keine „Nasen", so daß das Erscheinungsbild der gereinigten Oberfläche über einen längeren Zeitraum sauber ist. Diese Effekte, wie auch die geringere Wiederanschmutzungsneigung und die Antibeschlagwirkung, sind vorzugsweise über einen längeren Zeitraum nach der Anwendung des Mittels zu beobachten, beispielsweise drei Wochen lang. Dabei wird eine permanente Ausrüstung der Oberfläche jedoch nicht angestrebt. Schließlich soll das zu verwendende Reinigungsmittel den üblichen technischen und auch ästhetischen Anforderungen an ein Reinigungsmittel für harte Oberflächen genügen; insbesondere soll das Mittel in einer bevorzugten Ausführungsform transparent sein und sich auch zum Versprühen eignen sowie eine gute Reinigungsleistung aufweisen.

Kolloidale nanopartikuläre Silica-Sole im Sinne dieser Erfindung sind stabile Dispersionen von amorphem partikulärem Siliciumdioxid SiO_2 mit Partikelgrößen im Bereich von 1 bis 100 nm. Vorzugsweise liegen die Teilchengrößen dabei im Bereich 3 bis 50 nm, besonders bevorzugt 4 bis 40 nm. Ein Beispiel für ein Silica-Sol, welches geeignet ist, im Sinne

dieser Erfindung eingesetzt zu werden, ist das unter dem Handelsnamen *Bindzil® 30/360* von der Firma *Akzo* erhältliche Silica-Sol mit einer Partikelgröße von 9 nm. Weitere geeignete Silica-Sole sind *Bindzil® 15/500, 30/220, 40/200, 257/360* (*Akzo*), *Nyacol® 215, 830, 1430,* 2034DI sowie *Nyacol® DP5820, DP5480, DP5540* etc. (*Nyacol Products*), *Levasil® 100/30, 100F/30, 100S/30, 200/30, 200F/30, 300F/30, VP 4038, VP 4055* (*H.C. Starck / Bayer*) oder auch *CAB-O-SPERSE® PG 001, PG 002* (wäßrige Dispersionen von *CAB-O-SIL®, Cabot*), *Quartron PL-1, PL-3* (*FusoChemical Co.*), *Köstrosol 0830, 1030, 1430* (*Chemiewerk Bad Köstritz*).

Bei den eingesetzten Silica-Solen kann es sich auch um oberflächenmodifiziertes Silica handeln, das mit Natriumaluminat behandelt wurde (Alumina-modifiziertes Silica).

Jedoch ist nicht jedes kolloidale Silica-Sol als erfindungsgemäßer Zusatz geeignet. Es hat sich gezeigt, daß nur solche Silica-Sole im Sinne der Erfindung einsetzbar sind, deren Anwendung eine Erhöhung der mittleren Mikrorauhigkeit um mindestens 5 nm bis maximal 30 nm und eine Veränderung des Strömungspotentials um mindestens –5 mV bis maximal –50 mV auf der gereinigten Oberfläche bewirkt, jeweils verglichen mit einer unbehandelten Oberfläche. Die Mikrorauhigkeit (microroughness) ist eine dem Fachmann geläufige und durch Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) meßbare Größe. Sie bezeichnet die Abstandsabweichung von einer ideal glatten Oberfläche und wird in µm oder nm gemessen.

Weiterhin hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn die hydrophilierenden Partikel an der Oberfläche derart adsorbiert werden, daß die Oberfläche zu 10 bis 75% bedeckt ist, mithin sollte noch mindestens 25% freie Fläche verbleiben.

Das erfindungsgemäße Mittel kann weiterhin auch oberflächenaktive Substanzen enthalten. Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Vorzugsweise enthalten die Mittel anionische Tenside. Die Menge an anionischem Tensid liegt üblicherweise nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, beispielsweise 0,5 Gew.-%. Sofern die Mittel nichtionische Tenside enthalten, liegt deren Konzentration üblicherweise nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,3 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Mittel jedoch frei von nichtionischen Tensiden. Als besonders vorteilhaft hat es sich

weiterhin erwiesen, wenn der Tensidgehalt insgesamt in der anwendungsfertigen Zusammensetzung nicht mehr als 6 Gew.-% beträgt. Wird das Mittel als Konzentrat zur Verdünnung vor der Anwendung angeboten, so beträgt der Tensidgehalt insgesamt vorzugsweise nicht mehr als 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C_8-C_{18}-Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C_8-C_{20}-Alkansulfonate, C_8-C_{18}-Monoalkylsulfate, C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C_8-C_{18}-Alkylester. Weiterhin können auch C_8-C_{18}-α-Olefinsulfonate, sulfonierte C_8-C_{18}-Fettsäuren, insbesondere Dodecylbenzolsulfonat, C_8-C_{22}-Carbonsäureamidethersulfate, C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethercarboxylate, C_8-C_{18}-N-Acyltauride, C_8-C_{18}-N-Sarkosinate und C_8-C_{18}-Alkylisethionate bzw. deren Mischungen verwendet werden.

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Mono-, Di-, Tri- bzw. Tetraalkylammoniumsalzen enthalten sein, im Falle der Sulfonate auch in Form ihrer korrespondierenden Säure, z.B. Dodecylbenzolsulfonsäure.

Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Fettalkylsulfate und Fettalkyl+2EO-ethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen erwiesen.

Als nichtionische Tenside sind vor allem C_8-C_{18}-Alkoholpolyglykolether, d.h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxid- (EO) und/oder Propylenoxideinheiten (PO), C_8-C_{18}-Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten. Besonders bevorzugt werden Fettalkoholpolyglykolether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise C_{12-14}-Fettalkohol+4-EO-ether.

C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolypropylenglykol/polyethylenglykolether stellen bevorzugte bekannte nichtionische Tenside dar. Sie können durch die Formel I, R^iO-$(CH_2CH(CH_3)O)_p(CH_2CH_2O)_e$-H, beschrieben werden, in der R^i für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, *p* für 0 oder Zahlen von 1 bis 3 und *e* für Zahlen von 1 bis 20 steht.

Die C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether der Formel I kann man durch Anlagerung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid an Alkylalkohole, vorzugsweise an Fettalkohole, erhalten. Typische Beispiele sind Polyglykolether der Formel I, in der R^i für einen Alkylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, *p* für 0 bis 2 und *e* für Zahlen von 2 bis 7 steht. Bevorzugte Vertreter sind beispielsweise C_{10}-C_{14}-Fettalkohol+1PO+6EO-ether ($p = 1$, $e = 6$) und C_{12}-C_{18}-Fettalkohol+7EO-ether ($p = 0$, $e = 7$) sowie deren Mischungen.

Es können auch endgruppenverschlossene C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, in denen die freie OH-Gruppe in der Formel I verethert ist. Die endgruppenverschlossenen C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether können nach einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Vorzugsweise werden C_8-C_{18}-Alkylalkoholpolyglykolether in Gegenwart von Basen mit Alkylhalogeniden, insbesondere Butyl- oder Benzylchlorid, umgesetzt. Typische Beispiele sind Mischether der Formel I, in der R^i 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, $R^{ii}O[G]_x$, in der R^{ii} 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. APG sind nichtionische Tenside und stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Die Indexzahl *x* in der allgemeinen Formel II gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad) an, d.h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden, und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während *x* in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $x = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert *x* für ein bestimmtes Alkylglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkylglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad *x* von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkylglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist

und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 liegt. Als glykosidischer Zucker wird vorzugsweise Xylose, insbesondere aber Glucose verwendet.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{ii} (Formel II) kann sich von primären Alkoholen mit 8 bis 18, vorzugsweise 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise im Verlauf der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der ROELENschen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise leitet sich der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^{ii} aber von Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol oder Oleylalkohol ab. Weiterhin sind Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachidylalkohol, Gadoleylalkohol, 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 Ethanolamid-Derivate von Alkansäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 16 C-Atomen. Zu den besonders geeigneten Verbindungen gehören die Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäuremonoethanolamide.

Besonders bevorzugt sind auch Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten, insbesondere Kombinationen von Fettalkylsulfaten und/oder Fettalkoholpolyglykolethersulfaten mit Fettalkoholpolyglykolethern.

Neben den bisher genannten Tensidtypen kann das erfindungsgemäße Mittel weiterhin auch Kationtenside und/oder amphotere Tenside enthalten.

Geeignete Amphotenside sind beispielsweise Betaine der Formel $(R^{iii})(R^{iv})(R^{v})N^{+}CH_2COO^{-}$, in der R^{iii} einen gegebenenfalls durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochenen Alkylrest mit 8 bis 25, vorzugsweise 10 bis 21 Kohlenstoffatomen und R^{iv} sowie R^{v} gleichartige oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten, insbesondere C_{10}-C_{18}-Alkyl-dimethylcarboxymethylbetain und

C_{11}-C_{17}-Alkylamidopropyl-dimethylcarboxymethylbetain. Die Mittel enthalten amphotere Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%.

Geeignete Kationtenside sind u.a. die quartären Ammoniumverbindungen der Formel $(R^{vi})(R^{vii})(R^{viii})(R^{ix})N^+ X^-$, in der R^{vi} bis R^{ix} für vier gleich- oder verschiedenartige, insbesondere zwei lang- und zwei kurzkettige, Alkylreste und X^- für ein Anion, insbesondere ein Halogenidion, stehen, beispielsweise Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Alkyl-benzyl-didecyl-ammoniumchlorid und deren Mischungen. Die Mittel enthalten kationische Tenside in Mengen, bezogen auf die Zusammensetzung, von 0 bis 10 Gew.-%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Mittel als tensidische Komponenten jedoch nur ein oder mehrere Aniontenside, vorzugsweise C_8-C_{18}-Alkylsulfate und/oder C_8-C_{18}-Alkylethersulfate, und/oder ein oder mehrere nichtionische Tenside.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel, beispielsweise niedere Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische verschiedener Alkohole und/oder Etheralkohole, enthalten. Niedere Alkohole im Sinne dieser Erfindung sind dabei geradkettige oder verzweigte C_{1-6}-Alkohole. Die Menge an organischem Lösungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. Werden Alkohol und Etheralkohol nebeneinander eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 4 : 1. Werden dagegen Gemische zweier verschiedener Etheralkohole, insbesondere Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether, eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 6 und 6 : 1, insbesondere zwischen 1 : 5 und 5 : 1, beispielsweise bei 4 : 1, wobei vorzugsweise der Anteil des Etheralkohols mit weniger C-Atomen der höhere von beiden ist.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten

können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,75 Gew.-%.

Alkalische Mittel können neben dem flüchtigen Alkali zusätzlich Carbonsäure enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1 : 0,9 und 1 : 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,7 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,9 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

Erfindungsgemäße saure Reinigungsmittel können anstelle von flüchtigem Alkali auch Säuren enthalten. Als Säuren eignen sich insbesondere organische Säuren wie die bereits genannten Carbonsäuren Essigsäure, Zitronensäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Gluconsäure oder auch Amidosulfonsäure. Daneben können aber auch die Mineralsäuren Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bzw. deren Mischungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Säuren, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Amidosulfonsäure, Zitronensäure und Ameisensäure. Sie werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% eingesetzt, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%.

Daneben können die erfindungsgemäßen sauren Reinigungsmittel auch geringe Mengen an Basen enthalten. Bevorzugte Basen stammen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide und -carbonate, insbesondere der Alkalimetallhydroxide, von denen Kaliumhydroxid und vor allem Natriumhydroxid besonders bevorzugt ist. In den sauren Mitteln werden Basen in Mengen von nicht mehr als 1 Gew.-% eingesetzt, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

Das Mittel weist vorzugsweise eine Viskosität nach *Brookfield* (Modell DV-II+, Spindel 31, Drehfrequenz 20 min^{-1}, 20°C) von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, auf. Zu diesem Zweck kann das Mittel Viskositätsre-

gulatoren enthalten. Die Menge an Viskositätsregulator beträgt üblicherweise bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%.

Geeignete Viskositätsregulatoren sind beispielsweise organische natürliche Verdickungsmittel (Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein), organische abgewandelte Naturstoffe (Carboxymethylcellulose und andere Celluloseether, Hydroxyethyl- und -propylcellulose und dergleichen, Kernmehlether), organische vollsynthetische Verdickungsmittel (Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide) und anorganische Verdickungsmittel (Polykieselsäuren, Tonmineralien wie Montmorillonite, Zeolithe, Kieselsäuren).

Zu den Polyacryl- und Polymethacryl-Verbindungen zählen beispielsweise die hochmolekularen mit einem Polyalkenylpolyether, insbesondere einem Allylether von Saccharose, Pentaerythrit oder Propylen, vernetzten Homopolymere der Acrylsäure (*INCI*-Bezeichnung gemäß *International Dictionary of Cosmetic Ingredients* der *The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association* (*CTFA*): Carbomer), die auch als Carboxyvinylpolymere bezeichnet werden. Solche Polyacrylsäuren sind u.a. von der Fa. *3V Sigma* unter dem Handelsnamen *Polygel®*, z.B. *Polygel® DA*, und von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol®* erhältlich, z.B. *Carbopol® 940* (Molekulargewicht ca. 4.000.000), *Carbopol® 941* (Molekulargewicht ca. 1.250.000) oder *Carbopol® 934* (Molekulargewicht ca. 3.000.000). Weiterhin fallen darunter folgende Acrylsäure-Copolymere: (i) Copolymere von zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen, vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates Copolymer), zu denen etwa die Copolymere von Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat (*CAS*-Bezeichnung gemäß *Chemical Abstracts Service*: 25035-69-2) oder von Butylacrylat und Methylmethacrylat (*CAS* 25852-37-3) gehören und die beispielsweise von der Fa. *Rohm & Haas* unter den Handelsnamen *Aculyn®* und *Acusol®* sowie von der Firma *Degussa (Goldschmidt)* unter dem Handelsnamen *Tego® Polymer* erhältlich sind, z.B. die anionischen nicht-assoziativen Polymere *Aculyn® 22, Aculyn® 28, Aculyn® 33* (vernetzt), *Acusol® 810, Acusol® 823* und *Acusol® 830* (*CAS* 25852-37-3); (ii) vernetzte hochmolekulare Acrylsäurecopolymere, zu denen etwa die mit einem Allylether der Saccharose oder des Pentaerythrits vernetzten Copolymere von C_{10-30}-Alkylacrylaten mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäure, Methacrylsäure und ihrer einfachen,

vorzugsweise mit C_{1-4}-Alkanolen gebildeten, Ester (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) gehören und die beispielsweise von der Fa. *BFGoodrich* unter dem Handelsnamen *Carbopol®* erhältlich sind, z.B. das hydrophobierte *Carbopol® ETD 2623* und *Carbopol® 1382* (*INCI* Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer) sowie *Carbopol® AQUA 30* (früher *Carbopol® EX 473*). In der internationalen Anmeldung **WO 97/38076** ist eine Reihe von der Acrylsäure abgeleiteter Polymere aufgeführt, die geeignete Viskositätsregulatoren darstellen.

Weitere Verdickungsmittel sind die Polysaccharide und Heteropolysaccharide, insbesondere die Polysaccharidgummen, beispielsweise Gummi arabicum, Agar, Alginate, Carrageene und ihre Salze, Guar, Guaran, Traganth, Gellan, Ramsan, Dextran oder Xanthan und ihre Derivate, z.B. propoxyliertes Guar, sowie ihre Mischungen. Andere Polysaccharidverdicker, wie Stärken oder Cellulosederivate, können alternativ, vorzugsweise aber zusätzlich zu einem Polysaccharidgummi eingesetzt werden, beispielsweise Stärken verschiedensten Ursprungs und Stärkederivate, z.B. Hydroxyethylstärke, Stärkephosphatester oder Stärkeacetate, oder Carboxymethylcellulose bzw. ihr Natriumsalz, Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxypropyl-methyl- oder Hydroxyethyl-methylcellulose oder Celluloseacetat. Ein besonders bevorzugter Polysaccharidverdicker ist das mikrobielle anionische Heteropolysaccharid Xanthan Gum, das von Xanthomonas campestris und einigen anderen Spezies unter aeroben Bedingungen mit einem Molekulargewicht von $2\text{-}15\times10^6$ produziert wird und beispielsweise von der Fa. *Kelco* unter den Handelsnamen *Keltrol®* und *Kelzan ®* oder auch von der Firma *Rhodia* unter dem Handelsnamen *Rhodopol®* erhältlich ist.

Als Verdickungsmittel können weiterhin Schichtsilikate eingesetzt werden. Hierzu zählen beispielsweise die unter dem Handelsnamen *Laponite®* erhältlichen Magnesium- oder Natrium-Magnesium- Schichtsilikate der Firma *Solvay Alkali*, insbesondere das *Laponite® RD* oder auch *Laponite® RDS*, sowie die Magnesiumsilikate der Firma *Süd-Chemie*, vor allem das *Optigel® SH*.

Bei der Wahl des geeigneten Viskositätsregulators ist darauf zu achten, daß der transparente Eindruck des Reinigungsmittels erhalten bleibt, d.h. der Einsatz des Verdickungsmittels sollte nicht zur Eintrübung des Mittels führen.

In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Reinigungsmittel auch als höherviskose Flüssigkeit formuliert werden. Die Viskosität beträgt dann zwischen 200 und 1000

mPa·s (Brookfield- Viskosimeter DV-II+, small sample adaptor). Der Gehalt an Viskositätsregulator (Verdickungsmittel) kann in diesen Fällen bis zu 2 Gew.-% betragen.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle, Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe. Weiterhin können zur Oberflächenmodifizierung Polymere, insbesondere Copolymere wie beispielsweise die von der Firma *BASF* erhältlichen *Sokalane®*, etwa das *Sokalan® CP 9*, das Natriumsalz eines Maleinsäure-Olefin-Copolymers, eingesetzt werden.

Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12. Dabei besitzen Glasreinigerformulierungen und Allzweckreiniger insbesondere einen pH-Wert von 6 bis 11, äußerst bevorzugt von 7 bis 10,5 und Badreiniger insbesondere einen pH-Wert von 2 bis 5, äußerst bevorzugt von 2,5 bis 4,0.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise anwendungsfertig formuliert. Eine Formulierung als vor der Anwendung entsprechend zu verdünnendes Konzentrat ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre ebenfalls möglich, wobei die Inhaltsstoffe dann im oberen Bereich der jeweils angegebenen Mengenbereiche enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels bis zur Blasenfreiheit hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise zur Glasreinigung eingesetzt, sowohl für Fenster als auch für Spiegel und sonstige Gläser. Sie können aber auch zur Reinigung harter Oberflächen dienen, vor allem bei solchen Oberflächen, die gelegentlich oder häufig mit schmutzigem oder auch sauberem Wasser überspült werden, beispielsweise Duschen, Badewannen und Fußböden in Badezimmern oder auch Küchenoberflächen. Ein weiteres Einsatzgebiet erfindungsgemäßer Mittel sind Klarspüler für Geschirrspülma-

schinen. Aber auch textile Oberflächen können durch den Einsatz erfindungsgemäßer Mittel eine Hydrophilierung erfahren. Noch ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Hydrophilierung von Oberflächen im Automobilbereich, sowohl von Autolacken als auch von Autoscheiben. Die erfindungsgemäßen Mittel können selbstverständlich auch für Lacke im Allgemeinen verwendet werden, und auch Metalloberflächen lassen sich mit ihnen hydrophilieren.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen alkalischen Glasreiniger **E1** bis **E3** und das alkalische Vergleichsmittel **V1** sowie die erfindungsgemäßen sauren Badreiniger **E4** bis **E6** und das saure Vergleichsmittel **V2** wurden durch einfaches Zusammenrühren der Komponenten gemäß den Tabellen 1 und 2 hergestellt. **E1** bis **E3** und **E4** bis **E6** enthielten das erfindungsgemäße nanopartikuläre Silica-Sol, während **V1** und **V2** kein Additiv aufwiesen. Sämtliche Mittel waren klar sowie farblos.

In den Beispielen wurden folgende Rohstoffe eingesetzt:

Fettalkoholsulfat-Natriumsalz:	Natriumlaurylsulfat (Texapon® LS 35, Cognis)
Fettalkoholethersulfat-Natriumsalz:	Sodium laureth sulfate (Texapon® N70, Cognis)
Hydroxyethylcellulase:	Natrosol HHBR (Hercules)
Nanopartikuläres Silica-Sol:	alkalische Reiniger: Bindzil® 30/360 (Akzo)
	saure Reiniger: Bindzil® CAT 80 (Akzo)

Tabelle 1: alkalische Glasreiniger

Zusammensetzung [Gew.-%]	**E1**	**E2**	**E3**	**V1**
Fettalkoholsulfat-Natriumsalz	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethanol	3	3	3	3
Monoethanolamin	0,5	-	0,2	-
Ammoniak	-	0,3	0,2	0,3
Nanopartikuläres Silica-Sol	0,2	0,2	0,2	-
Parfüm	0,01	0,01	0,01	0,01
Essigsäure	-	0,02	0,05	0,02
Wasser	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100

Mit diesen Glasreinigern wurden Fensterscheiben gereinigt und anschließend über zwei Wochen der Witterung ausgesetzt. Scheiben, die mit den erfindungsgemäßen Reinigern **E1** bis **E3** behandelt worden waren, zeigten auch nach zwei Wochen bei Benetzung mit Wasser noch die Ausbildung eines spreitenden, flächigen Films. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form feinstverteilter Partikel, so daß die Scheibe optisch sauber wirkt.

Die mit dem Vergleichsmittel **V1** behandelte Scheibe zeigte dagegen ebenso wie eine unbehandelte Glasscheibe bereits nach zwei Tagen bei Benetzung mit Wasser die Bildung von Tropfen. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form von „Nasen", so daß die Scheibe verschmutzt erschien.

Tabelle 2: saure Badreiniger

Zusammensetzung [Gew.-%]	E4	E5	E6	V2
Fettalkoholsulfat- Natriumsalz	0,5	0,5	0,5	0,5
Ethanol	3	3	3	3
Zitronensäure	1	1	3	1
EDTA	-	0,2	-	-
Nanopartikuläres Silica-Sol	0,2	0,2	0,2	-
Parfüm	0,01	0,01	0,01	0,01
Natronlauge	-	0,02	0,05	0,02
Wasser	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100	*ad* 100

Mit diesen Reinigern wurden Badezimmerkacheln gereinigt. Danach wurden die Kacheln über zwei Wochen einmal täglich mit Wasser (15°dH) besprüht. Die mit den erfindungsgemäßen Mitteln **E4** bis **E6** behandelten Kacheln zeigten auch nach zwei Wochen bei Benetzung mit Wasser noch die Ausbildung eines spreitenden, flächigen Films. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form feinstverteilter Partikel, so daß die Kacheln optisch sauber wirkten.

Die mit dem Vergleichsmittel **V2** behandelten Kacheln zeigten dagegen ebenso wie unbehandelte Kacheln bereits nach zwei Tagen bei Benetzung mit Wasser die Ausbildung von Tropfen. Die Rückstandsbildung erfolgte in Form von „Nasen", so daß die Kacheln verschmutzt erschienen.

Prüfung von Antibeschlag- und Antiregeneffekt

Die Glasreiniger **E1** bis **E3** sowie das Vergleichsmittel **V1** wurden anschließend noch auf ihren Antibeschlag- und Antiregeneffekt hin untersucht:

Zunächst wurden auf einem Spiegel der Größe 30 cm × 60 cm je 2 ml des jeweiligen Mittels mit einem gefalteten Vlies der Gesamtgröße 20 cm × 20 cm (*Chicopee, Duralace 60*) verteilt und praxisgerecht auspoliert. Nach 30 Minuten erfolgte jeweils eine zweite identische Behandlung. Weitere 30 Minuten später wurden jeweils der Antibeschlag- und Antiregeneffekt wie folgt geprüft.

Antibeschlageffekt. Der behandelte Spiegel wurde für 5 Sekunden über eine Schale (28 cm × 50 cm × 4 cm) mit 1,5 l kochendem Wasser gehalten und unmittelbar danach bewertet, ob und ggf. wie stark der Spiegel beschlagen war.

Antiregeneffekt. Mittels einer Pumpsprühflasche wurden innerhalb von etwa 4 Sekunden ca. 10 g Testregen, hergestellt aus Leitungswasser und 8 g/l *wfk*-Teppichpigmentschmutz (55 Gew.-% Kaolin, 43 Gew.-% Quarz, 1,5 Gew.-% Flammruß 101, 0,5 Gew.-% Eisenoxid schwarz; *wfk*-Code *wfk*-09 W) der *wfk*-Testgewebe GmbH (http://www.wfk.de), gleichmäßig auf die vorbehandelte Spiegelfläche aufgesprüht. Bewertet wurde unmittelbar im Anschluß daran Benetzung sowie Tropfenbildung und nach dem Trocknen Schmutzverteilung sowie Fleckenbildung.

Die Bewertung erfolgte jeweils visuell durch ein Panel von fünf Personen, indem jede Person jeweils den vier Mitteln die Position 1 bis 4 in der Reihenfolge abnehmenden Effektes zuordnete. Der jeweilige Mittelwert ist zusammen mit einer Beurteilung in Tabelle 3 als Note angegeben. Je geringer die Note ist, desto besser war der jeweilige Effekt.

Tabelle 3

Effekt Zusammensetzung	Note	Beurteilung
Antibeschlageffekt		
E1	3	geringe Wirkung
E2	2	guter Schutz vor Beschlagen
E3	1	sehr gute Wirkung
V1	4	kein Antibeschlageffekt
Antiregeneffekt		Gesamteindruck der nassen Scheibe
E1	2,4	gute Benetzung, wenige Tropfen
E2	1,8	sehr gute Benetzung, kaum Tropfen
E3	1,6	sehr gute Benetzung, keine Tropfen
V1	4,0	gute Benetzung, reißt schnell auf
Antiregeneffekt		Gesamteindruck der trockenen Scheibe
E1	2,8	etwas bessere Schmutzverteilung als **V1**
E2	1,8	Schmutz gleichmäßig verteilt, kaum Flecken
E3	1,6	Schmutz gleichmäßig verteilt, keine Flecken
V1	4,0	teilweise Flecken und "Ablaufspuren", Schmutz nur im oberen Teil gleichmäßig

Die Mittel **E1** bis **E3** zeigen im Gegensatz zu **V1** sowohl einen Antiregeneffekt als auch einen Antibeschlageffekt.

Analog den erfindungsgemäßen Mittel **E1** bis **E3** wurden weiterhin die Vergleichsmittel **V3** bis **V5** mit dem als Antiregenadditiv bekannten Polymer Poly(natrium-p-styrolsulfonat) gemäß Tabelle 4 auf Basis von **V1** als Rahmenrezeptur hergestellt. Auch diese alkalischen Mittel waren klar sowie farblos.

Tabelle 4

Additiv [Gew.-%]	V3	V4	V5
Poly(natrium-p-styrolsulfonat), 70.000 g/mol	0,1	0,2	0,4

Wie zuvor beschrieben wurden auch die Mittel **V3** bis **V5** auf einen Antibeschlageffekt hin geprüft.

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Mitteln **E1** bis **E3** zeigten die Mittel **V3** bis **V5** jedoch keinen Antibeschlageffekt.

Vergleichsversuche

Es wurden einige Versuche durchgeführt, um erfindungsgemäß einsetzbare von erfindungsgemäß nicht einsetzbaren Silica-Solen abzugrenzen. Zum einen wurden Mikrorauhigkeiten und Strömungspotentiale sowie Kontaktwinkel (gegenüber Wasser und Ethylenglycol) von mit verschiedenen Additiven behandelten Oberflächen gemessen, weiterhin wurden aber auch Untersuchungen zum Ablaufverhalten und zur Langzeitwirksamkeit durchgeführt. Dabei wurde in jedem Fall eine identische Glasreinigerbasis eingesetzt und die angegebene Menge des jeweiligen Additivs zugesetzt.

1. Oberflächenrauhigkeit (Mikrorauhigkeit)

Die Oberflächenrauhigkeit auf Mikrometerebene wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM; Nanoscope III) vermessen. Dazu wurde eine weiße Testkachel (Villeroy & Boch WC-Keramik) mit Hilfe von Pril-Lösung und anschließend Ethanol gereinigt, mit einer 1%igen Lösung des jeweiligen Additivs in einer Glasreinigerbasis besprüht und die feuchte Kachel mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Die so behandelte Kachel wurde im AFM vermessen.

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

mittlere Mikrorauhigkeit [nm]	vor Beschichtung	nach Beschichtung
Additiv 1 (Bindzil 30/360)	10	17
Additiv 2 (Bindzil CAT 80)	6	28
Additiv 3* (Nanogate LSraB 0212)	9	12
Additiv 4* (Klebosol 20 H 12)	8	11
Additiv 5* (Klebosol 30 N 12)	6	9
Additiv 6* (Klebosol 30 R 12)	9	10

*nicht erfindungsgemäß

Die Erhöhung der Mikrorauhigkeit bewirkt parallel zur Hydrophilierung eine erleichterte Schmutzablösung. Die Mikrorauhigkeit sollte sich demnach um mindestens 5 nm bis maximal 30 nm erhöhen, um den gewünschten Hydrophilierungseffekt zu erzielen. Eine Erhöhung der Rauhigkeit um nur 3 nm ist nicht ausreichend. Bei einer Erhöhung um über 30 nm ist keine Rückstands- und Streifenfreiheit mehr gewährleistet.

2. Strömungspotential

Das Strömungspotential von behandelten Kacheln wurde mit Hilfe eines EKA-Geräts (Anton Paar ElektroKinetikAnalyser) vermessen. Dazu wurde eine weiße Testkachel (Villeroy & Boch WC-Keramik) mit Hilfe von Pril-Lösung und anschließend Ethanol gereinigt, mit einer 1%igen Lösung des jeweiligen Additivs in einer Glasreinigerbasis besprüht und die feuchte Kachel mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Die so behandelte Kachel wurde im EKA-Gerät bei 200 mbar und mit 0,001mol KCl als Elektrolyt vermessen.

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Strömungspotential [mV]	**nach Beschichtung**
unbeschichtete Kachel	-32
Additiv 1 (Bindzil 30/360)	-61
Additiv 2 (Bindzil CAT 80)	-48
Additiv 3* (Nanogate LSraB 0212)	-23
Additiv 4* (Klebosol 20 H 12)	-34
Additiv 5* (Klebosol 30 N 12)	-36
Additiv 6* (Klebosol 30 R 12)	-28

*nicht erfindungsgemäß

Die Veränderung des negativen Strömungspotentials beweist die Hydrophilierung aufgrund des erhöhten Betrags der Oberflächenladung. Das Strömungspotential sollte sich demnach um mindestens –5 mV bis maximal –50 mV verändern, um den gewünschten Hydrophilierungseffekt zu erzielen. Eine Änderung des Strömungspotentials um weniger als –5 mV bewirkt keine ausreichende Hydrophilierung. Bei einer Änderung um über –50 mV ist die Oberflächenenergie so stark erhöht, dass die Tendenz zur Wiederanschmutzung zunimmt. Dies ist z.B. auch bei kolloidalen TiO_2-Partikeln der Fall.

3. Ablaufverhalten

Eine schwarze Standard-Testkachel (Villeroy & Boch Bad-Keramik, 18x12 cm) wird mit dem jeweiligen Testprodukt besprüht. Die feuchte Kachel wird mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Anschließend wird die Kachel vollständig durch Eintauchen in

VE-Wasser benetzt und dann in eine senkrechte Position gebracht. Per Camcorder wird die trocknende Kachel gefilmt. Mit Hilfe einer digitalen Bildverarbeitung wird die trockene Fläche prozentual zur Fläche der Kachel berechnet. Somit lässt sich der zeitliche Verlauf der Trocknung verfolgen.

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

	Zeit [min], bis	
	90% Fläche getrocknet sind	95% Fläche
1. (Glasreinigerbasis)	10,8	12,0
2. (Basis mit 0,6 % Bindzil 30/360 + N)	10,0	10,9
3. (Basis mit 2 % Nanogate LSraB 0212)	9,3	9,9
4. (Basis mit 0,6 % Bindzil 30/360)	8,7	9,2
5. (Basis mit 0,3 % Bindzil 30/360)	7,9	8,4

(N = nichtionisches Tensid: Endgruppenverschlossenes Fettalkoholalkoxylat)

Das Ablaufverhalten unter Zusatz von Bindzil 30/360 führt bei geringeren Einsatzkonzentrationen zum besten Ergebnis. Die kürzere Abtrockenzeit führt zu einem direkt sichtbaren Vorteil für den Verbraucher.

4. Langzeitwirksamkeit

Die bereits in der Untersuchung zum Ablaufverhalten eingesetzten verschiedenen Rezepturen werden auf freistehende Fensterflächen von 1x2 m Größe aufgetragen, die der Witterung ausgesetzt werden. Ein Expertenpanel von 5 Personen begutachtet täglich den Sauberkeitseindruck der Scheiben. Es werden Noten von 1 (keine Verschmutzung) bis 6 (starke Verschmutzung) vergeben. Im Laufe der Tage ergibt sich aus den Mittelwerten der Noten eine Aussage über die Haltbarkeit.

Zeit in Tagen	**1**	**2**	**3**	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**
Rez. 1	1	1,4	1,6	2,2	3,0	4,2	5,2	5,4
Rez. 2	1	1,2	1,4	1,8	2,4	3,6	4,2	4,8
Rez. 3	1	1,2	1,4	2,0	2,6	3,6	4,4	4,8
Rez. 4	1	1,4	1,4	1,6	1,8	3,0	3,8	4,2
Rez. 5	1	1,2	1,6	1,6	2,0	3,2	4,0	4,4

5. Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel von behandelten Kacheln gegenüber Wasser und Ethylenglycol wurde mit Hilfe der Tropfenkonturanalyse (Kontaktwinkelmessgerät Krüss DSA 10) vermessen.

Dazu wurde eine weiße Testkachel (Villeroy & Boch WC-Keramik) mit Hilfe von Pril-Lösung und anschließend Ethanol gereinigt, mit einer 1%igen Lösung des jeweiligen Additivs in einer Glasreinigerbasis besprüht und die feuchte Kachel mit Hilfe eines Zellstofftuches trockengerieben. Der Kontaktwinkel von Wasser bzw. Ethylenglycol auf der so behandelte Kachel wurde bestimmt.

Folgendes Ergebnis wurde erhalten:

Kontaktwinkel [°]	**gegen H_2O**	**gegen Ethylenglycol**
unbeschichtete Kachel	33	7
Additiv 1 (Bindzil 30/360)	10	18
Additiv 2 (Bindzil CAT 80)	14	14
Additiv 3 (Nanogate LSraB 0212)	8	11

Die Absenkung des Kontaktwinkels gegenüber Wasser und die gleichzeitige Erhöhung des Kontaktwinkels gegenüber Ethylenglycol beweist die Hydrophilierung der Oberfläche. Das nicht erfindungsgemäße Nanogate-Additiv 3 erhöht den Kontaktwinkel gegenüber Ethylenglycol nur unzureichend.
Der Kontaktwinkel sollte sich demnach gegenüber Wasser um mindestens 15° erniedrigen, um den gewünschten Hydrophilierungseffekt zu erzielen. Der Kontaktwinkel gegenüber Ethylenglycol sollte hingegen um mindestens 5° erhöht werden.

Die Messungen der Mikrorauhigkeit sowie der Strömungspotentiale belegen bereits, daß nicht jedes Silica-Sol zum erfindungsgemäßen Einsatz in Reinigungsmitteln zur Hydrophilierung von Oberflächen geeignet ist. Weiterhin ist ein Bedeckungsgrad der Oberfläche von 10 bis 75% vorteilhaft, d.h. auch nach Adsorption der hydrophilierenden Teilchen sollten noch mindestens 25% freie Oberfläche verbleiben. Das Silica-Sol der Firma Nanogate (Additiv 3, LSraB 0212) erreichte beispielsweise demgegenüber einen Bedeckungsgrad von über 90%. Die Messung der Bedeckung erfolgte mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM; Nanoscope III) und optischer Bildauswertung.
Ein weiteres Kriterium ist die Einarbeitbarkeit in ein farbloses, durchscheinendes, stabiles Produkt. Einige kommerziell erhältliche Silica-Sole können dieses Kriterium nicht erfüllen. So sind die von Clariant zu beziehenden Klebosol-Typen 30 H 25 und 30 V 25 im Produkt opak sichtbar. Das Klebosol 30 V 50 ist ebenso wie das von Bayer erhältliche Baykisol 30 ein weißes Slurry, welches im Produkt opak sichtbar ist und keine stabile Formulierung er-

laubt. Die in der bereits in der Einleitung genannten Schrift EP 1 215 276 eingesetzten kolloidalen Silica-Sole sind daher für den erfindungsgemäßen Einsatz nicht geeignet. Gleiches gilt für das in der ebenfalls zitierten deutschen Anmeldung DE 100 21 726 eingesetzte Silica-Sol von Merck, welches dem Syton HT-50 von DuPont entspricht: Auch dieses kolloidale Silica mit einer Partikelgröße von 40 nm ist im Produkt opak sichtbar.

Erfindungsgemäß sind auch die drei folgenden Beispiele für vor der Anwendung zu verdünnende Konzentrate. Dabei ist das Mittel vorzugsweise im Verhältnis 1 : 1 bis 1: 100 mit Wasser zu verdünnen; besonders bevorzugt ist eine Verdünnung im Verhältnis 1 : 10.

Tabelle 5: Glasreiniger-Konzentrat

Zusammensetzung [Gew.-%]	**E7**	**E8**	**E9**
Fettalkoholsulfat	8,00	8,00	8,00
Fettalkoholethersulfat	2,00	2,00	2,00
Hydroxyethylcellulose	0,30	0,30	0,30
Natriumhydroxid 45%	0,05	0,05	0,05
Farbstoff	0,008	0,008	0,008
Parfum	0,070	0,070	0,070
Ethanol	5,00	5,00	5,00
Nanopart. Silica-Sol 30%	3,0	2,0	1,0
Wasser, demin.	81,57	82,57	83,57
pH	10,5	10,5	10,5
Viskosität [mPas]	150	150	150

Patentansprüche

1. Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, enthaltend ein kolloidales Silica-Sol, dadurch gekennzeichnet, daß durch seine Anwendung das Strömungspotential der Oberfläche um –5 bis –50 mV verändert wird, verglichen mit einer unbehandelten Oberfläche.

2. Reinigungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silica-Sol eine Partikelgröße von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 3 bis 50 nm, insbesondere 4 bis 40 nm, beispielsweise 9 nm aufweist.

3. Reinigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß durch seine Anwendung die Oberfläche hydrophiliert wird.

4. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es transparent ist.

5. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch seine Anwendung die mittlere Mikrorauhigkeit der Oberfläche vergrößert wird.

6. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein verbessertes Schmutzablöseverhalten und/oder eine geringere Wiederanschmutzung bewirkt.

7. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine schnelle und gleichmäßige Trocknung einer Oberfläche nach erneuter Beregnung bewirkt.

8. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Antibeschlagwirkung und einen Antiregeneffekt aufweist.

9. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es anionische und/oder nichtionische Tenside enthält.

10. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere anionische Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_{8-18}-Alkylbenzolsulfonate, C_{8-20}-Alkansulfonate, C_{8-18}-Fett-

alkoholsulfate, C_{8-18}-Alkylpolyglykolethersulfate, Sulfobernsteinsäuremono- und -di-C_{8-18}-Alkylester sowie Gemische derselben, besonders bevorzugt Natriumsalze der Fettalkoholsulfate.

11. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionische Tenside enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_{8-18}-Alkoholpolyglykolether, C_{8-18}-Carbonsäurepolyglykolester, ethoxylierte Fettsäureamide, C_{14-20}-Aminoxide und Alkylpolyglycoside sowie Gemische derselben.

12. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend niedere Alkohole, Etheralkohole sowie Gemische derselben.

13. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein flüchtiges Alkali enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ammoniak, Alkanolamine mit bis zu 9 C-Atomen sowie Gemische derselben.

14. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Carbonsäure enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure sowie Gemische derselben.

15. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen oder mehrere Viskositätsregulatoren enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend organische natürliche Verdickungsmittel, organische abgewandelte Naturstoffe, organische vollsynthetische Verdickungsmittel und anorganische Verdickungsmittel.

16. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen oder mehrere weitere in Reinigungsmittel übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Farbstoffe, Parfümöle, Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe.

17. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, aufweist (Brookfield Modell DV-II+, Spindel 31, 20 min^{-1}, 20°C).

18. Reinigungsmittel gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 2,5 bis 12 besitzt.

19. Verfahren zur Hydrophilierung harter Oberflächen durch Inkontaktbringen der Oberfläche mit einem Mittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 18.

20. Verwendung eines Mittels gemäß den Ansprüchen 1 bis 18 zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/14203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/12

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

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)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 215 276 A (CLARIANT GMBH) 19 June 2002 (2002-06-19) cited in the application page 2, line 30 - line 32; claims 1-4; examples 6,9	1,4, 9-16, 18-20
X	DE 199 52 383 A (HENKEL KGAA) 17 May 2001 (2001-05-17) cited in the application claim 2; example 6	1,2,4, 9-16,18, 20
X	DE 100 21 726 A (HENKEL KGAA) 15 November 2001 (2001-11-15) cited in the application page 2, line 37 - line 42; claims 1,8-10	1,2,4, 9-16, 18-20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 April 2004	21/04/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Saunders, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1980-15532C XP002276135 & JP 55 007840 A (SHIN ASAHI KOGYO KK) 21 January 1980 (1980-01-21)	1,12,19, 20
A	abstract	2,9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1985-207860 XP002276136 & JP 60 133100 A (INOUE KAGAKU KENKYU) 16 July 1985 (1985-07-16)	1,9-12, 19,20
A	abstract	2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199705 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-048704 XP002276137 & JP 08 302394 A (ISHIHARA YAKUHIN KK) 19 November 1996 (1996-11-19)	1,12,13, 19,20
A	abstract	2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198520 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1985-119732 XP002276138 & JP 60 060197 A (JOHNSON KK) 6 April 1985 (1985-04-06)	1,9-12, 15,16, 18-20
A	abstract	2,9-11
X	DE 40 32 126 A (BITTERFELD WOLFEN CHEMIE) 16 April 1992 (1992-04-16)	1,9-11, 16,18-20
A	page 2, line 6 - line 7; example E1	2
A	US 2002/045010 A1 (EVERS MARC FRANCOIS ET AL) 18 April 2002 (2002-04-18) cited in the application paragraph '0068!; claim 1	1,2,4, 9-20
A	US 4 100 093 A (RIALDI GIORGIO) 11 July 1978 (1978-07-11) column 3, line 9 - line 11; claim 1	1,2,12, 13,16, 18,20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 03/14203

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1 (partially), 3, 5-8, 19 (partially), 20 (partially)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box I, 2

Claims no. 1 (in part), 3, 5-8, 19 (in part), 20 (in part)

The current claims 1, 19 and 20 relate to a product and a method, characterized in each case by a desirable characteristic or property, namely the modification of the surface flow potential by –5 to –50 mV. Therefore the claims encompass all products, etc. that have this characteristic or property, but the application provides support by the description (PCT Article 5) for only a limited number of such products, etc.

In the present case the claims lack the appropriate support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that it appears impossible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought. Moreover, the claims also lack the requisite clarity (PCT Article 6) since they attempt to define the product and method by the desired result. This lack of clarity is also such that it is impossible to carry out a meaningful search over the entire range of protection sought.

Dependent claims 3 and 5-8 also relate to a product characterized by a desirable characteristic or property, and therefore these claims likewise lack the requisite clarity (PCT Article 6).

Therefore the search was directed to the parts of the claims which appear clear, supported or disclosed in the above sense, namely the parts concerning the products containing colloidal silica sol.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/14203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1215276 A	19-06-2002	DE 10061897 A1	13-06-2002
		EP 1215276 A1	19-06-2002
		JP 2002285194 A	03-10-2002
		US 2002111287 A1	15-08-2002
DE 19952383 A	17-05-2001	DE 19952383 A1	17-05-2001
		AU 1646401 A	14-05-2001
		WO 0132820 A1	10-05-2001
		EP 1224256 A1	24-07-2002
DE 10021726 A	15-11-2001	DE 10021726 A1	15-11-2001
		AU 5837601 A	12-11-2001
		WO 0183662 A1	08-11-2001
		EP 1280878 A1	05-02-2003
		JP 2003531952 T	28-10-2003
		US 2004023824 A1	05-02-2004
JP 55007840 A	21-01-1980	NONE	
JP 60133100 A	16-07-1985	NONE	
JP 8302394 A	19-11-1996	NONE	
JP 60060197 A	06-04-1985	NONE	
DE 4032126 A	16-04-1992	DE 4032126 A1	16-04-1992
US 2002045010 A1	18-04-2002	WO 0196516 A1	20-12-2001
		US 2002028288 A1	07-03-2002
		BR 0116842 A	16-12-2003
		BR 0116846 A	25-02-2004
		CA 2431776 A1	12-09-2002
		CA 2431780 A1	26-09-2002
		CA 2431925 A1	08-08-2002
		CA 2446208 A1	12-12-2002
		EP 1355992 A1	29-10-2003
		EP 1360244 A2	12-11-2003
		EP 1355995 A2	29-10-2003
		EP 1395521 A1	10-03-2004
		WO 02070612 A1	12-09-2002
		WO 02074448 A2	26-09-2002
		WO 02060998 A2	08-08-2002
		WO 02098798 A1	12-12-2002
		US 2002172773 A1	21-11-2002
		US 2004034157 A1	19-02-2004
		US 2002144712 A1	10-10-2002
		AU 5487900 A	24-12-2001
		AU 6840301 A	24-12-2001
		AU 6840401 A	24-12-2001
		BR 0111623 A	06-05-2003
		BR 0111681 A	07-10-2003
		CA 2410362 A1	20-12-2001
		CA 2410600 A1	20-12-2001
		CA 2411028 A1	20-12-2001
		CN 1436104 T	13-08-2003
		CN 1439041 T	27-08-2003
		CZ 20024049 A3	16-04-2003
		CZ 20024050 A3	13-08-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/14203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002045010 A1		EP 1290126 A1	12-03-2003
		EP 1299481 A2	09-04-2003
		EP 1290123 A2	12-03-2003
		JP 2004503662 T	05-02-2004
		JP 2004504925 T	19-02-2004
		JP 2004503370 T	05-02-2004
		WO 0196511 A2	20-12-2001
		WO 0196512 A2	20-12-2001
		US 2002176982 A1	28-11-2002
		US 2003034051 A1	20-02-2003
		US 2003180466 A1	25-09-2003
		US 2002108640 A1	15-08-2002
		US 2002160224 A1	31-10-2002
		US 2002102359 A1	01-08-2002
US 4100093 A	11-07-1978	IT 1058727 B	10-05-1982
		GB 1511930 A	24-05-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14203

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D3/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

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)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 215 276 A (CLARIANT GMBH) 19. Juni 2002 (2002-06-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 30 - Zeile 32; Ansprüche 1-4; Beispiele 6,9	1,4, 9-16, 18-20
X	DE 199 52 383 A (HENKEL KGAA) 17. Mai 2001 (2001-05-17) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 2; Beispiel 6	1,2,4, 9-16,18, 20
X	DE 100 21 726 A (HENKEL KGAA) 15. November 2001 (2001-11-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 37 - Zeile 42; Ansprüche 1,8-10	1,2,4, 9-16, 18-20
	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. April 2004	21/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Saunders, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1980-15532C XP002276135 & JP 55 007840 A (SHIN ASAHI KOGYO KK) 21. Januar 1980 (1980-01-21)	1,12,19, 20
A	Zusammenfassung	2,9
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198534 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1985-207860 XP002276136 & JP 60 133100 A (INOUE KAGAKU KENKYU) 16. Juli 1985 (1985-07-16)	1,9-12, 19,20
A	Zusammenfassung	2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199705 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-048704 XP002276137 & JP 08 302394 A (ISHIHARA YAKUHIN KK) 19. November 1996 (1996-11-19)	1,12,13, 19,20
A	Zusammenfassung	2
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198520 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 1985-119732 XP002276138 & JP 60 060197 A (JOHNSON KK) 6. April 1985 (1985-04-06)	1,9-12, 15,16, 18-20
A	Zusammenfassung	2,9-11
X	DE 40 32 126 A (BITTERFELD WOLFEN CHEMIE) 16. April 1992 (1992-04-16)	1,9-11, 16,18-20
A	Seite 2, Zeile 6 - Zeile 7; Beispiel E1	2
A	US 2002/045010 A1 (EVERS MARC FRANCOIS ET AL) 18. April 2002 (2002-04-18) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0068!; Anspruch 1	1,2,4, 9-20
A	US 4 100 093 A (RIALDI GIORGIO) 11. Juli 1978 (1978-07-11) Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 11; Anspruch 1	1,2,12, 13,16, 18,20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14203

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1 (teilweise), 3, 5-8, 19 (teilweise), 20 (teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1 (teilweise), 3, 5-8, 19 (teilweise), 20 (teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1,19 und 20 beziehen sich auf ein Produkt und ein Verfahren, jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft, nämlich die Veränderung des Strömungspotentials der Oberfläche um -5 bis -50 mV. Die Patentansprüche umfassen daher alle Produkte etc., die diese Eigenheit oder Eigenschaft aufweisen, wohingegen die Patentanmeldung Stütze durch die Beschreibung im Sinne von Artikels 5 PCT nur für eine begrenzte Zahl solcher Produkte etc. liefert.

Im vorliegenden Fall fehlen den Patentansprüchen die entsprechende Stütze bzw. der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Masse, dass eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Desungeachtet fehlt den Patentansprüchen auch die in Artikels 6 PCT geforderte Klarheit, nachdem in ihnen versucht wird, das Produkt und Verfahren über das jeweils erstrebte Ergebnis zu definieren. Auch dieser Mangel an Klarheit ist dergestalt, dass er eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich macht.

Die abhängigen Patentansprüche 3 und 5-8 beziehen sich auch auf ein Produkt, jeweils charakterisiert durch eine erstrebenswerte Eigenheit oder Eigenschaft. und daher fehlt diesen Patentansprüchen auch die in Artikels 6 PCT geforderte Klarheit.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als klar, gestützt oder offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend die Produkte enthaltend kolloidal Silica-Sol.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT).In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt.Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1215276	A	19-06-2002	DE	10061897 A1	13-06-2002
			EP	1215276 A1	19-06-2002
			JP	2002285194 A	03-10-2002
			US	2002111287 A1	15-08-2002
DE 19952383	A	17-05-2001	DE	19952383 A1	17-05-2001
			AU	1646401 A	14-05-2001
			WO	0132820 A1	10-05-2001
			EP	1224256 A1	24-07-2002
DE 10021726	A	15-11-2001	DE	10021726 A1	15-11-2001
			AU	5837601 A	12-11-2001
			WO	0183662 A1	08-11-2001
			EP	1280878 A1	05-02-2003
			JP	2003531952 T	28-10-2003
			US	2004023824 A1	05-02-2004
JP 55007840	A	21-01-1980	KEINE		
JP 60133100	A	16-07-1985	KEINE		
JP 8302394	A	19-11-1996	KEINE		
JP 60060197	A	06-04-1985	KEINE		
DE 4032126	A	16-04-1992	DE	4032126 A1	16-04-1992
US 2002045010	A1	18-04-2002	WO	0196516 A1	20-12-2001
			US	2002028288 A1	07-03-2002
			BR	0116842 A	16-12-2003
			BR	0116846 A	25-02-2004
			CA	2431776 A1	12-09-2002
			CA	2431780 A1	26-09-2002
			CA	2431925 A1	08-08-2002
			CA	2446208 A1	12-12-2002
			EP	1355992 A1	29-10-2003
			EP	1360244 A2	12-11-2003
			EP	1355995 A2	29-10-2003
			EP	1395521 A1	10-03-2004
			WO	02070612 A1	12-09-2002
			WO	02074448 A2	26-09-2002
			WO	02060998 A2	08-08-2002
			WO	02098798 A1	12-12-2002
			US	2002172773 A1	21-11-2002
			US	2004034157 A1	19-02-2004
			US	2002144712 A1	10-10-2002
			AU	5487900 A	24-12-2001
			AU	6840301 A	24-12-2001
			AU	6840401 A	24-12-2001
			BR	0111623 A	06-05-2003
			BR	0111681 A	07-10-2003
			CA	2410362 A1	20-12-2001
			CA	2410600 A1	20-12-2001
			CA	2411028 A1	20-12-2001
			CN	1436104 T	13-08-2003
			CN	1439041 T	27-08-2003
			CZ	20024049 A3	16-04-2003
			CZ	20024050 A3	13-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/14203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002045010 A1		EP 1290126 A1	12-03-2003
		EP 1299481 A2	09-04-2003
		EP 1290123 A2	12-03-2003
		JP 2004503662 T	05-02-2004
		JP 2004504925 T	19-02-2004
		JP 2004503370 T	05-02-2004
		WO 0196511 A2	20-12-2001
		WO 0196512 A2	20-12-2001
		US 2002176982 A1	28-11-2002
		US 2003034051 A1	20-02-2003
		US 2003180466 A1	25-09-2003
		US 2002108640 A1	15-08-2002
		US 2002160224 A1	31-10-2002
		US 2002102359 A1	01-08-2002
US 4100093 A	11-07-1978	IT 1058727 B	10-05-1982
		GB 1511930 A	24-05-1978