

(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
7. September 2012 (07.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/117030 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C11D 3/12 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/053460
- (22) Internationales Anmeldedatum:
29. Februar 2012 (29.02.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
11156440.7 1. März 2011 (01.03.2011) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LANG, Frank-Peter** [DE/DE]; Im Höhlchen 1, 65795 Hattersheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,

BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: POLYMERS CONTAINING CARBOXYL GROUPS AND HAVING IMPROVED STORAGE STABILITY AND PROCESSABILITY

(54) Bezeichnung : CARBOXYLGRUPPENHALTIGE POLYMERE MIT VERBESSERTER LAGERSTABILITÄT UND VERARBEITBARKEIT

(57) Abstract: The invention relates to polymers containing carboxyl groups and having greater storage stability and improved processability, in the form of powders, pellets, or granular materials, and to the use thereof in detergents and cleaning agents and in further fields of application.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft carboxylgruppenhaltige Polymere mit höherer Lagerstabilität und verbesserter Verarbeitbarkeit in der Form von Pulvern, Pellets oder Granulaten und deren Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, sowie in weiteren Anwendungsgebieten.



WO 2012/117030 A1

Carboxylgruppenhaltige Polymere mit verbesserter Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit

- 5 Die Erfindung betrifft carboxylgruppenhaltige Polymere mit höherer Lagerstabilität und verbesserter Verarbeitbarkeit in der Form von Pulvern, Pellets oder Granulaten und deren Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln, sowie in weiteren Anwendungsgebieten.

- 10 Carboxylgruppenhaltige Polymere sind chemische Verbindungen, die mindestens drei carboxylgruppenhaltige Monomereinheiten aufweisen. Beispiele sind insbesondere Polycarbonsäuren und deren Salze, die Polycarboxylate.

- 15 Derartige carboxylgruppenhaltige Polymere sind seit vielen Jahren ein wichtiger Bestandteil moderner, insbesondere phosphat-reduzierter oder phosphatfreier Wasch- und Reinigungsmittel für Textilien. Ihre Aufgabe ist es, der sogenannten Inkrustierung der Textilien entgegenzuwirken. Damit ist die Ablagerung unlöslicher, anorganischer Salze, wie z. B. von Calciumphosphat (bei phosphatreduzierten Waschmitteln), von Calcium- und Magnesiumcarbonat bzw. – Silikat (aus der Fällung der Alkalilieferanten Soda bzw. Na-Silikat mit den Härtebildnern des Wassers) oder von Zeolithen (einem unlöslichen Phosphataustauschstoff) auf der Wäsche gemeint. Weiterhin muss die Ablagerung dieser unlöslichen Stoffe in der Waschmaschine, insbesondere auf den Heizstäben verhindert werden. Schließlich wirken carboxylgruppenhaltige Polymere noch der Vergrauung des Waschgutes entgegen, die über viele Waschzyklen hinweg aus einer homogenen Wiederablagerung geringer Mengen des bereits abgelösten Schmutzes aus der Waschlauge heraus auf die Wäsche resultiert. Heute werden carboxylgruppenhaltige Polymere in allen Waschmitteltypen eingesetzt, wie z. B. in Colorwaschmitteln, Vollwaschmitteln, Feinwaschmitteln, Spezialwaschmitteln für schwarze Textilien, Waschmitteln für Jeans und in Wollwaschmitteln.

- 25 Die Einsatzkonzentration liegt allgemein zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-%, besonders zwischen 1 und 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 1,5 und 3 Gew.-% carboxylgruppenhaltiges Polymer bezogen auf das Waschmittel. Die Waschmittel, in denen carboxylgruppenhaltige Polymere eingesetzt werden, können in fester Form, z. B. als Pulver, Granulate, Pellets, Tabletten, Waschstücke (Bar soaps), in halbfester Form, z. B. als Gele oder Pasten, sowie in flüssiger Form vorliegen.

- 35 Carboxylgruppenhaltige Polymere finden aber auch bei der Waschpulverherstellung nach dem Heissprühverfahren als Prozesshilfen Anwendung. Bei diesem Verfahren wird ein Waschmittelslurry mit möglichst hoher Feststoffkonzentration in einem Sprühturm versprüht und mittels Heissluft im Gegenstrom das Wasser verdampft. Die carboxylgruppenhaltigen Polymere senken hier die Slurryviskosität und ermöglichen höhere Feststoff- und niedrigere Wassergehalte und somit eine Einsparung von Energie bei der Sprühtrocknung.
- 40

Ein weiteres sehr wichtiges Anwendungsgebiet für carboxylgruppenhaltige Polymere sind maschinelle Geschirreiniger, die phosphathaltig oder phosphatfrei formuliert sein können. Hier unterstützen die Polymere die Reinigungswirkung an Geschirr (Porzellan, Steinzeug, Steingut, Kunststoffen, wie z. B. Polypropylen und Polyethylen, Duroplasten, z. B. Melamin), an Besteck (z. B. aus Metallen, wie Edelstahl, Silber, sowie Kunststoffen) sowie an Töpfen, Pfannen etc., über ihr ausgezeichnetes Schmutzdispergiervermögen und verhindern die Ablagerung störender Niederschläge, beispielsweise von Calcium- und Magnesiumsalzen, auf den zu reinigenden Gegenständen und Maschinenteilen.

- 10 Darüber hinaus werden carboxylgruppenhaltige Polymere in vielen Reinigern für Haushalt, Gewerbe und Industrie eingesetzt, mit denen Oberflächen aus Glas, Porzellan, Steinzeug, Steingut, Naturstein, lackierten Oberflächen von Metallen und Kunststoffen, unlackierten Metallen und Kunststoffen, Kunstharzen, Linoleum, Holz, sowie Kunst- und Naturfasern (z. B. Teppichen) gereinigt werden. Die Reiniger können dabei auf einen sauren, neutralen oder alkalischen pH-Wert eingestellt sein.

Beispiele für Reiniger in denen carboxylgruppenhaltige Polymere Anwendung finden sind, Allzweckreiniger, Autoschampoos, Felgenreiniger, Kaltreiniger, Desinfektionsreiniger, Molkereireiniger, Sanitärreiniger, Teppichreiniger, Reiniger in der Metallvorbehandlung zur Reinigung von Eisen, Stahl, Zink, Zinn, Aluminium, Kupfer, Messing und anderen Metallen. Auch hier spielt das Dispergiervermögen dieser Polymere zur Stabilisierung des abgelösten Schmutzes in der Waschlauge und zur Vermeidung von Niederschlägen aus Erdalkali- und Schwermetallphosphaten, -carbonaten, -silikaten, -seifen sowie von unlöslichen Salzen von anionischen Tensiden auf Apparateilen und den zu reinigenden Oberflächen eine wichtige Rolle.

Ein weiteres großes Einsatzgebiet ist die sogenannte Wasserbehandlung. Wasser wird in vielen technischen und chemischen Prozessen eingesetzt, z. B. als Kühlwasser, Kesselspeisewasser, Prozesswasser und Extraktionswasser.

Ein zentrales Problem ist hier die Störung der Prozesse durch das Einbringen unerwünschter Metallionen, wie z. B. der Härtebildner des Wassers Ca^{2+} und Mg^{2+} und von Schwermetallionen. Diese verursachen die Bildung schwerlöslicher Niederschläge von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen. Die Folge sind z. B. Beläge von Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat oder Magnetit in den Dampferzeugern von Wärmekraftwerken, Boilern, Eindampfanlagen, Heizungskreisläufen und an Wärmeaustauscherflächen und damit eine Beeinträchtigung des Wärmeübergangs sowie ganz allgemein die Verstopfung von Leitungen, Filtern, Ventilen oder Düsen. Die carboxylgruppenhaltigen Polymere verhindern die Bildung von Belägen und das Kristallwachstum und halten die unlöslichen Niederschläge feindispers in Schwebel. Zu der Wasserbehandlung zählt auch die Meerwasserentsalzung, die thermisch über eine Destillation oder über Umkehrosmose erfolgen kann.

Weitere Anwendungen von carboxylgruppenhaltigen Polymeren sind der Einsatz in Fermentationsprozessen, z. B. zur Gewinnung von Alkohol; in der Metallbearbeitung zur Herstellung von

3

Emulsions- und Lösungskonzentraten, wie z. B. Schmier-, und Imprägniermitteln, Bohrölen, Ziehölemulsionen, wasserverdünnbaren und wasserlöslichen Metallbearbeitungshilfsmitteln, Hydrauliklösungen und -emulsionen und zur Vermeidung der Ausfällung von Ca-Salzen von Fettsäuren und deren Dispergierung in wässrigen Kühlschmiermitteln; als Mahlhilfsmittel für die
5 Zerkleinerung von Feststoffen, die später dispergiert werden müssen, wie z. B. organischen Farbpigmenten, Titandioxid-, Eisenoxid- und Rußpigmenten; zur Herstellung von Druckfarben; zur Stabilisierung von Pflanzenschutzmitteldispersionen; als Schutzkolloide bei der Kautschukherstellung durch Lösemittelpolymerisation; zur Herstellung von Kohle-Wasser-Slurries; in der Papierindustrie als Dispergiermittel für Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder Kaolin; zur Stabili-
10 sierung und Verflüssigung keramischer Massen; im Erzbergbau zur Flotationskonzentrierung bei der Erzaufbereitung; in der Oberflächentechnik, wie z. B. in galvanischen Bädern zur Verbesserung der Stabilität der Bäder und der Optimierung der an Anode und Kathode ablaufenden Reaktionen; in der Textilveredlung in Verarbeitungs- und Veredlungsprozessen wie Abko-
15 chen, Beuchen, Bleichen, Färben, Waschen und Hochveredeln der Gewebe und als Bestandteil von Schlichtemitteln; in der Lederherstellung zur vegetabilischen Gerbung insbesondere bei eisenhaltigem Wasser; in fotografischen Bädern (Entwicklerbädern, Bleich- und Bleichfixierbädern).

Polycarbonsäuren als wichtige Gruppe der carboxylgruppenhaltigen Polymere, werden durch
20 Homo- oder Copolymerisation vinylischer, carboxylgruppenhaltiger Monomere wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure und/ oder Methylenmalonsäure erhalten. Diese können zusätzlich als Co-Monomere in der Form ihrer Ester und/ oder in der Form ihrer Amide mit den freien Carbonsäuremonomeren umgesetzt werden. Die carboxylgruppenhaltigen Polymere können weiterhin car-
25 boxylgruppenfreie Co-Monomere enthalten.

Zur Verwendung der carboxylgruppenhaltigen Polymere in Wasch- und Reinigungsmitteln, wie auch in den anderen zuvor genannten Anwendungs-gebieten, werden diese als wässrige Lö-
30 sung oder in fester Form, als Pulver oder Granulate angeboten.

Wässrige Lösungen der carboxylgruppenhaltigen Polymere haben den Nachteil, dass Sie nur mit relativ geringen Wirkstoffgehalten herstellbar sind, was die Transportkosten zum Kunden erhöht. Ferner benötigen sie zur Lagerhaltung beheizbare Tanks und entsprechende Systeme, um sie dem Einsatzgebiet (z. B. der Wasserbehandlung) oder dem Produktionsprozess (z. B.
35 für Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen) zuzuführen, wie z. B. Pumpen, Rohrleitungen und Düsen, was einen nicht unerheblichen technischen Aufwand darstellt.

Die handelsüblich verfügbaren pulver-, pellet- und granulatförmigen carboxylgruppenhaltigen Polymere haben wiederum den Nachteil, dass sie stark hygroskopisch sind. Dies erschwert ihre
40 Handhabung, besonders in klimatischen Zonen mit höherer Luftfeuchte, erheblich. Deshalb müssen oft spezielle Maßnahmen, wie z. B. kontrollierte klimatische Bedingungen in Produktionsanlagen, geschaffen werden, was ebenfalls mit einem erheblichen technischen Aufwand

einhergeht. Auch müssen angebrochene Gebinde wieder sorgfältig verschlossen werden, was bei Säcken oder Big Bag ein Problem darstellen kann. Unabhängig von ihrer Hygroskopizität zeigen insbesondere die pulverförmigen carboxylgruppenhaltigen Polymere, bedingt durch hohe Kohäsionskräfte zwischen den Partikeln, auch ein sehr schlechtes Fließverhalten, welches die Förderung und exakte Dosierung erheblich erschwert. Schließlich zeigen die Produkte eine schlechte Lagerstabilität bei der mechanischen Einwirkung von Druck, der z. B. bei Stapelung von Big Bags auf die verpackten Produkte wirkt und der zu einem Verbacken führen kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein System bereitzustellen, in dem die carboxylgruppenhaltigen Polymere in der Form von Pulvern, Granulaten oder Pellets vorliegen, diese über eine gute physikalische Stabilität verfügen und vom Anwender einfach zu lagern und zu verarbeiten sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass dieses Ziel durch die Zugabe bestimmter feinteiliger Additive zu den in fester Form vorliegenden carboxylgruppenhaltigen Polymeren erreicht werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Mischung enthaltend pulver-, granulat- oder pelletförmiges carboxylgruppenhaltiges Polymer und feinteiliges Additiv.

Im Sinne dieser Anmeldung haben pulverförmige Stoffe eine Teilchengröße von 1 μm bis 0,1 mm, granulatförmige Stoffe eine Teilchengröße von 0,1 mm bis 2 mm und pelletförmige Teilchen eine Teilchengröße von 2 mm bis 5 mm.

Im Sinne dieser Anmeldung werden unter „feinteilig“ in Bezug auf das Additiv Teilchengrößen von 1 bis 500 μm verstanden.

Es kann sich dabei um Mischungen handeln, die ein oder mehrere verschiedene carboxylgruppenhaltige Polymere und ein oder mehrere feinteilige Additive enthalten. Eine Mischung enthaltend ein carboxylgruppenhaltiges Polymer in Pulver-, Pellet- und/oder Granulat-Form und ein feinteiliges Additiv stellt eine besonders bevorzugte Ausführungsform dar. Bei einer Mischung, die aus einem carboxylgruppenhaltigen Polymer in Pulver-, Pellet- und/oder Granulat-Form und einem feinteiligen Additiv besteht, handelt es sich um eine besonders bevorzugte Ausführungsform.

Im Folgenden wird diese besonders bevorzugte Ausführungsform beschrieben, - alle anderen Ausführungsformen, also mit mehreren Polymeren und/ oder mehreren Additiven, sind aber ebenso durch weitere Merkmale verbesserbar und entsprechend auch beschrieben.

Die erfindungsgemäße Mischung enthält das carboxylgruppenhaltige Polymer in fester Form vor, das heißt in der Form von Pulvern, Granulaten oder Pellets, in einer Menge von 90 bis 99,99 Gew.-%, sowie 0,01 bis 10 Gew.-% eines feinteiligen Additivs, wobei die Gew.-% bezogen sind auf die Gesamtmenge der beiden Bestandteile.

Polycarbonsäuren als wichtige Gruppe der carboxylgruppenhaltigen Polymere, werden durch Homo- oder Copolymerisation vinylischer, carboxylgruppenhaltiger Monomere wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure und/ oder Methylenmalonsäure erhalten. Diese können zusätzlich als Co-Monomere in der Form ihrer Ester (z. B. verestert mit primären, sekundären oder tertiären Alkoholen R-OH mit R = C1- bis C18-Alkyl, Benzyl-, Ethylphenyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-, bevorzugt mit Methanol, Ethanol oder Propanol) und/ oder in der Form ihrer Amide (z. B. amidiert mit Ammoniak; primären oder sekundären Aminen R-NH₂ und R₁-NH-R₂, mit R, R₁ und R₂ = C1- bis C18-Alkyl, Benzyl-, Ethylphenyl-, Cyclohexyl- oder Phenyl-) mit den freien Carbonsäuremonomeren umgesetzt werden.

Die carboxylgruppenhaltigen Polymere können weiterhin carboxylgruppenfreie Co-Monomere enthalten. Beispiele hierfür sind C2- bis C30-Olefine, bevorzugt C2- bis C24-Olefine, besonders bevorzugt C2- bis C18-Olefine und ganz besonders bevorzugt C2- bis C8-Olefine (Ethylen, Propylen und Butylen, Diisobuten); Vinylacetat; Vinylalkohol; Styrol; Vinylmethyl-ether; Vinylcyclohexan; Vinylchlorid; Acrylnitril; N-Vinylimidazolin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridin, Diallyldimethyl-ammonium-chlorid, N-Vinyl-formamid, N-Vinyl-acetamid, Vinylamin, Allylamin.

Carboxylgruppenhaltige Polymere sind als freie Polycarbonsäuren, in teilneutralisierter Form oder in Salzform, vollneutralisiert als Polycarboxylate im Handel. In teil- oder vollneutralisierter Form werden sie meist als Na-Salze eingesetzt. Prinzipiell können jedoch auch andere Kationen, wie Lithium; Kalium; Ammonium; substituiertes Ammonium wie Mono-, Di-, Trialkylammonium, mit C₁- bis C₁₈-Alkyl oder Mono-, Di- und Trialkanol-ammonium, wie z.B. Triethanolammonium enthalten sein. Dabei liegen die Polymere mit pH-Werten beginnend mit 1 für die Säureform bis zu 14 für die vollneutralisierte Salzform vor. Die Molmassen der Polycarbonsäuren bzw. ihrer Salze liegen zwischen ca. 1.000 g/mol (z.B. Sokalan® PA 13 PN) bis zu ca. 250.000 g/ mol (z.B. Sokalan® PA110 S). Entsprechend liegen die K-Werte der Polymere zwischen ca. 10 bis zu ca. 110. Der K-Wert eines Polymers gibt Auskunft über dessen Eigenviskosität und ist damit eine weitere Kenngröße zur Charakterisierung des Polymerisationsgrades und der molaren Masse. Die K-Werte werden von 1%-igen wässrigen Lösungen der Polymere bei pH 7 ermittelt.

Beispiele für carboxylgruppenhaltige Polymere sind z. B. Polyacrylsäure- und ihre Salze, die Polyacrylate (z. B. Sokalan® PA 25 CL Granulat, Sokalan® PA 30 CL Granulat, Sokalan® PA 30 CL PN Granulat, Sokalan® PA 40 Pulver der BASF); Polymaleinsäure (z.B. Belgard® oder Belsperse® von BWA); Copolymere aus Acrylsäure und Maleinsäure (z.B. Sokalan® CP 5 Granulat, Sokalan® CP 45 Granulat, Sokalan® CP 7 Granulat NL der BASF), Copolymere bzw. Terpolymere auf der Basis von Acrylsäure und/ oder Maleinsäure und einem nicht carboxylgruppenhaltigen Monomer (z. B. Sokalan® CP 35, Sokalan® CP 42, Sokalan® CP 50, Sokalan® PM 10 I der BASF).

Polymere, die sich in den eingesetzten Monomeren oder in deren Verhältnis zueinander unterscheiden, können auch als Mischung in den erfindungsgemäßen Mischungen aus carboxylgruppenhaltigen Polymer und Additiv eingesetzt werden.

- 5 Geeignete Additive sind z. B. Fettsäuren, insbesondere C_{16} – C_{22} Fettsäuren, wie Talgfettsäure, Stearinsäure, Behensäure und deren Salze, vorzugsweise mit Erdalkaliionen, besonders bevorzugt mit Ca^{2+} und Mg^{2+} ; Fettalkohole; Cellulose; Wachse, z. B. Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse und Polyolefinwachse; Magnesiumoxid; Kaolin; Talkum, Tricalciumphosphat und Kieselsäuren.

10

Die vorgenannten Additive können dabei sowohl einzeln als auch in Mischung in der erfindungsgemäßen, carboxylgruppenhaltiges Polymer und Additiv enthaltenden, Mischung eingesetzt werden.

- 15 Zu den bevorzugten Additiven gehören die Ca^{2+} und Mg^{2+} - Salze von C_{16} – C_{22} Fettsäuren, insbesondere Ca-Stearat und Mg-Stearat. Besonders bevorzugte Additive sind synthetische, hochdisperse, pyrogene Kieselsäuren oder synthetische, hochdisperse, Fällungskieselsäuren. Pyrogene Kieselsäuren werden durch Hochtemperaturflammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid in der Knallgasflamme erhalten. Fällungskieselsäuren werden nasschemisch aus Alkalisilikatlösungen durch Zusatz von Säuren erhalten. Dabei sind die pyrogenen Kieselsäuren wie die
- 20 Fällungskieselsäuren nicht kristallin sondern von amorpher Struktur.

- Beispiele für die pyrogenen Kieselsäuren sind die Aerosil-Marken (Fa. Evonik), insbesondere Aerosil® 200 und für die Fällungskieselsäuren die Sipernat-Marken (Fa. Evonik), insbesondere
- 25 Sipernat® 320, Sipernat® 320 DS, Sipernat® 360, Sipernat® 500 LS, Sipernat® 2200, Sipernat® 22, Sipernat® 22 S, Sipernat® 22 LS, Sipernat® 50, Sipernat® 50 S, Sipernat® C 600, Sipernat® C 630, Sipernat® 820 A und Sipernat® 880. In den erfindungsgemäßen Mischungen aus carboxylgruppenhaltigen Polymer und Additiv können sowohl die vorgenannten hydrophilen Kieselsäuren als auch hydrophob modifizierte Kieselsäuren eingesetzt werden.

- 30 Hydrophobe Kieselsäuren sind beispielsweise Sipernat® D 10, Sipernat® D 17 und Aerosil® R 812 und R 972. Hydrophob modifizierte, hochdisperse, synthetische Fällungskieselsäuren und hydrophob modifizierte, hochdisperse, pyrogen hergestellte Kieselsäuren sind ganz besonders bevorzugte Additive.

- 35 Die hochdispersen, synthetischen Fällungskieselsäuren zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche von 30 – 500 m^2/g , bevorzugt von 150 – 450 m^2/g aus. Die hydrophob modifizierten Fällungskieselsäuren besitzen eine hohe spezifische Oberfläche von bevorzugt 75 – 125 m^2/g . (Bestimmung gemäß der Areameter-Methode ISO 5794-1, Annex D). Die Stampfdichte liegt bei 50 – 300 g/L, bevorzugt bei 75 – 200 g/L und ganz besonders bevorzugt bei 90 – 150
- 40 g/L. (Bestimmung nach DIN ISO 787/11, nach Stampfen unter definierten Bedingungen). Die hochdispersen pyrogenen Kieselsäuren haben bevorzugt spezifische Oberflächen von 100 – 400 m^2/g und Teilchengrößen von 1 nm – 50 nm. Die Stampfdichte liegt bei ca. 50 – 150 g/L.

Die beschriebenen synthetischen Kieselsäuren enthalten, im Gegensatz zu den in Waschmitteln eingesetzten Silikaten Metallionen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} oder Fe^{3+} in sehr geringen Mengen, also < 5 Gew.%, vorzugsweise kleiner 3 Gew.%, besonders bevorzugt kleiner 2 Gew.% und
5 besonders bevorzugt kleiner 1,5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen synthetischen Kieselsäure.

Diese stellen keinen wirksamen Bestandteil der chemischen Verbindung sondern produktionstechnisch gegebene Verunreinigungen dar. So liegt z. B. der Na-Gehalt bestimmt als Na_2O (ISO 3262-18) bei < 1,5 Gew.%. Kristalline Silikate, Schichtsilikate und Zeolithe gehören nicht zu
10 den bevorzugten Additiven.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend das carboxylgruppenhaltige Polymer enthalten das feinteilige Additiv in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen erfolgt durch Mischen des als Pulver, Pellet oder Granulat vorliegenden carboxylgruppenhaltigen Polymers mit dem feinteiligen Additiv.

Dabei liegt die übliche Partikelgröße des carboxylgruppenhaltigen Polymers im Bereich 10 bis 2500 μm , vorzugsweise 20 bis 1500 μm , besonders bevorzugt von 50 bis 1000 μm und ganz
20 besonders bevorzugt von 100 bis 700 μm .

Unter „feinteilig“ in Bezug auf das Additiv werden Teilchengrößen von 1 bis 500 μm verstanden.

Im Falle der hochdispersen pyrogenen Kieselsäuren haben die Additive bevorzugt eine Teilchengröße von 1 bis 50 nm. Im Falle der Fällungskieselsäuren haben die Additive bevorzugt eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 200 μm bevorzugt 5 bis 150 μm und besonders bevorzugt 8 bis 120 μm . Jeweils bestimmt durch Lichtstreuung gemäß ISO13320-1.

Der Mischvorgang kann dabei in den üblichen Mischaggregaten, wie z. B. Trommelmischer, V-Blender, Taumel- oder Turbula Mischer, Konus-Mischer (z. B. Nauta-Mischer), Pflugschar-Mischer (Lödige-Mischer, Eirich-Mischer) erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Mischprozess in Mischern, die geringe Scherkräfte auf das Mischgut ausüben, wie z. B. Taumelmischer, Konus-Mischer und Pflugscharmischer.

Üblicherweise wird das carboxylgruppenhaltige Polymer vorgelegt, dann das Additiv zugegeben und anschließend gemischt. Um eine schonende Mischung zu gewährleisten, wird mit möglichst kurzen Mischzeiten gearbeitet. So ist z. B. für die Herstellung von 100 g der erfindungsgemäßen Mischung in einem Turbula-Mischer eine Mischzeit von 3 Minuten vollkommen ausreichend.
40

Wenn die carboxylgruppenhaltigen Polymere in Pulverform über eine Sprühtrocknung hergestellt werden, dann wird das Additiv vorteilhaft separat von der wässrigen Lösung des Polymers, direkt in den Sprühturm eindosiert. Mögliche Stellen zur Zudosierung sind das obere Ende des Sprühtrockners, ein Dosieranschluss über ein Schauglas oder die Zudosierung über den Heissluftstrom. Gleiches gilt prinzipiell für eine Sprühgranulierung.

Ist eine Zudosierung des Additivs in den Sprühturm nicht möglich, so kann es in einem separaten Mischaggregat, wie zuvor beschrieben, zudosiert werden.

Sollte das dem carboxylgruppenhaltigen Polymer zu zumischende Additiv nicht ausreichend feinteilig sein, so z. B. nur als durch Erhitzen geschmolzene und nach Abfüllen in Fässer erstarrte Ware verfügbar sein, wie dies z. B. bei Fettsäuren, Fettalkoholen oder Wachsen der Fall sein kann, so kann das carboxylgruppenhaltige Polymer zusammen mit dem Additiv vermahlen werden, wobei ebenfalls eine Durchmischung der Komponenten gewährleistet wird. Dazu eignen sich prinzipiell alle Mahlapparate, wie z. B. Prallmühlen und Schneidmühlen.

Die Einsatzkonzentration der erfindungsgemäßen Mischung enthaltend carboxylgruppenhaltiges Polymer und Additiv in Wasch- und Reinigungsmitteln ist von der Konzentration des enthaltenen carboxylgruppenhaltigen Polymer abhängig. Bezogen auf das Polymer (ohne Additiv) liegt die Einsatzkonzentration im Waschmittel zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 1 und 4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3 Gew.-%.

Die Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen, in denen die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend carboxylgruppenhaltiges Polymer und Additiv eingesetzt werden können, sind bevorzugt feste Waschmittel, die als Pulver, Granulate, Pellets, Tabletten oder als Waschstücke („Bar Soaps“) vorliegen. Darüberhinaus können sie aber auch in Flüssigwaschmitteln, Waschgelen und Waschpasten eingearbeitet werden. Dies wird bevorzugt dann der Fall sein, wenn aufgrund langer Transportwege zum Verwender das carboxylgruppenhaltige Polymer möglichst hoch konzentriert und somit nicht als wässrige Lösung bezogen werden wird und auf dem Transportweg (z. B. mit dem Schiff) das Produkt vor einer Verbackung durch Feuchtigkeitsaufnahme besser geschützt werden soll.

Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäße Mischung enthaltend carboxylgruppenhaltiges Polymer und Additiv enthalten, können darüber hinaus weitere übliche Bestandteile enthalten. Diese werden im Folgenden beschrieben:

Anionische Tenside

Als anionische Tenside kommen bevorzugt Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylestersulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylcarboxylate (Seifen) und Alkylphosphate in Betracht. Die vorliegenden Gegenionen sind Alkalimetallkationen, bevorzugt

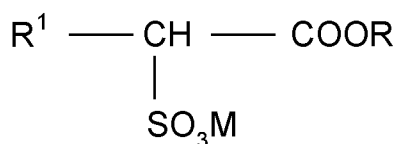
Natrium oder Kalium, Erdalkalimetallkationen, z.B. Calcium oder Magnesium, sowie Ammonium NH_4^+ und substituierte Ammoniumverbindungen, wie z.B. Mono-, Di- oder Triethanolammoniumkationen, und Mischungen der vorgenannten Kationen daraus.

- 5 Alkenyl- oder Alkylbenzolsulfonate können eine verzweigte oder lineare, ggf. mit einer Hydroxylgruppe substituierte Alkenyl- oder Alkylgruppe enthalten. Bevorzugt enthalten sind lineare Alkylketten mit 9 bis 25 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit 10 bis ca. 13 Kohlenstoffatomen.

- 10 Alkansulfonate sind großtechnisch in Form sekundärer Alkansulfonate verfügbar, bei denen die Sulfogruppe an einem sekundären Kohlenstoffatom des Alkylrestes gebunden ist. Die Alkylgruppe kann prinzipiell gesättigt, ungesättigt, verzweigt oder linear und gegebenenfalls mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein. Die bevorzugten sekundären Alkansulfonate enthalten lineare C_9 bis C_{25} – Alkylreste, bevorzugt C_{10} bis C_{20} – Alkylreste und besonders bevorzugt C_{13} bis C_{17} – Alkylreste.

- 15 Olefinsulfonate werden durch Sulfonierung von C_8 bis C_{24} -, vorzugsweise C_{14} bis C_{16} - α -Olefinen mit Schwefeltrioxid und anschließende Neutralisation erhalten. Bedingt durch das Herstellverfahren, können diese Olefinsulfonate kleinere Mengen an Hydroxy-alkansulfonaten und Alkanedisulfonaten enthalten.

- 20 Alkylestersulfonate leiten sich z. B. von linearen Estern von C_8 bis C_{20} -Carbonsäuren, also Fettsäuren, ab, die mit Schwefeltrioxid sulfoniert werden. Die Fettsäuren werden aus natürlichen Fetten, wie z.B. Talg, Kokosöl und Palmöl, erhalten oder können von synthetischer Natur sein. Für Wasch- und Reinigungsmittelanwendungen, sind Verbindungen der Formel (1) bevorzugt.



25

(1)

- 30 Dabei ist R^1 ein C_8 bis C_{20} -Alkylrest, bevorzugt C_{10} bis C_{16} -Alkyl und R ein C_1 bis C_6 -Alkylrest, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl- oder eine Isopropylgruppe. Besonders bevorzugt sind Alkylestersulfonate mit R^1 C_{10} bis C_{16} -Alkyl.

Alkylsulfate sind Tenside der Formel $\text{R}^2\text{OSO}_3\text{M}$, worin R^2 C_{10} - C_{24} -Alkyl und bevorzugt C_{12} - C_{18} -Alkyl ist. Bei M handelt es sich um ein Gegenion wie Eingangs für die Aniontenside beschrieben.

- 35 Alkylethersulfate haben die allgemeine Struktur $\text{R}^2\text{O}(\text{A})_m \text{SO}_3\text{M}$, worin R^2 ein C_{10} - C_{24} -Alkyl- und bevorzugt C_{12} - C_{18} Alkylrest darstellt.

A ist eine Alkoxyeinheit, bevorzugt Ethoxy- und m ein Wert von ca. 0,5 bis ca. 6, bevorzugt zwischen ca. 1 und ca. 3 ist und M ein Kation, wie z.B. Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation.

- 5 Alkylcarboxylate sind allgemein unter dem Namen „Seife“ bekannt. Seifen können auf Basis gesättigter oder ungesättigter, bevorzugt nativer, linearer C₈ bis C₁₈-Fettsäuren hergestellt sein.

- Weitere anionische Tenside sind Salze von Acylaminocarbonsäuren, Acylsarcosinate, Fettsäure-Eiweiß-Kondensationsprodukte, die durch Umsetzung von Fettsäure-chloriden mit Oligopeptiden erhalten werden; Salze von Alkylsulfamidocarbonsäuren; Salze von Alkyl- und Alkylarylethercarbonsäuren; sulfonierte Polycarboxylsäuren, Alkyl- und Alkenylglycerinsulfate wie Oleylglycerin-sulfate, Alkylphenolethersulfate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Isethionate, wie Acylisethionate, N-Acyltauride, Alkylsuccinate, Sulfosuccinate, Monoester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Monoester) und Diester der Sulfosuccinate (besonders gesättigte und ungesättigte C₁₂-C₁₈-Diester), Sulfate von Alkylpolysacchariden wie Sulfate von Alkylpolyglycosiden und Alkylpolyethoxycarboxylate wie die der Formel $RO(CH_2CH_2)_kCH_2COO-M^+$, worin R C₈ bis C₂₂-Alkyl, k eine Zahl von 0 bis 10 und M ein Kation ist.

20 Nichtionische Tenside

Nach dem Typ der hydrophoben und der hydrophilen Basis unterscheidet man:

- Kondensationsprodukte von Alkoholen mit Ethylenoxid. Die Alkohole haben eine C₈ bis C₂₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine C₁₀ bis C₁₈-Alkylgruppe, die linear oder verzweigt, primär oder sekundär sein kann. Diese werden mit ca. 1 mol bis ca. 25 mol, bevorzugt mit ca. 3 mol bis ca. 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol kondensiert. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Typs sind die Lutensol –Marken (BASF), die Empilan-Typen (Huntsman) und die Genapol-Marken (Clariant).

- Kondensationsprodukte von Alkoholen mit Ethylenoxid und einem weiteren Alkylenoxid. Diese können nach dem Schema R³-O-EO-AO oder R³-O-AO-EO aufgebaut sein, wobei R eine primäre oder sekundäre, verzweigte oder lineare C₈ bis C₂₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine C₁₀ bis C₁₈-Alkylgruppe sein kann, EO für Ethylenoxid steht und es sich bei AO um ein Alkylenoxid, bevorzugt Propylenoxid, Butylenoxid oder Pentylenoxid handelt. Bekannte Produkte sind die Plurafac LF-Marken (BASF).

Kondensationsprodukte aus Polypropylenglykol mit Ethylenoxid.

Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen weist bevorzugt ein Molekulargewicht zwischen ca. 1500 und ca. 1800 auf. Die Anlagerung von bis zu ca. 40 mol Ethylenoxid an diesen hydrophoben Teil führt zu amphiphilen Verbindungen. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Produkt-

5 klasse sind die Pluronic®-Marken der BASF und die Genapol® PF-Marken der Clariant GmbH.

Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit einem Reaktionsprodukt aus Propylenoxid und Ethylendiamin.

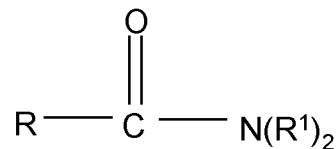
Die hydrophobe Einheit dieser Verbindungen besteht aus dem Reaktionsprodukt von Ethylendi-

10 amin und Propylenoxid und weist im Allgemeinen ein Molekulargewicht von ca. 2500 bis 3000 auf. An diese hydrophobe Einheit wird Ethylenoxid bis zu einem Gehalt von ca. 40 bis ca. 80 Gew.-% Polyoxyethylen und einem Molekulargewicht von ca. 5000 bis 11000 addiert. Kommerziell erhältliche Beispiele dieser Verbindungsklasse sind die Tetronic®-Marken (BASF) und die Genapol® PN-Marken (Clariant).

15

Fettsäureamide

Fettsäureamide besitzen die allgemeine Formel



20 worin R ein Alkylrest mit 7 bis 21, bevorzugt 9 bis 17 Kohlenstoffatomen ist.

Die beiden Alkylreste R¹ können gleich oder verschieden und unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Hydroxyalkyl oder (C₂H₄O)_xH sein, wobei x von 1 bis 3 variiert. Bevorzugt sind C₈-C₂₀-Amide als Monoethanolamide, Diethanolamide und Di-isopropanolamide.

25 Semipolare nichtionische Tenside

Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch wasserlösliche Aminoxide, wasserlösliche Phosphinoxide und wasserlösliche Sulfoxide, mit mindestens einem C₈ bis C₁₈ – Alkylrest, bevorzugt einem C₁₀ bis C₁₄ – Alkylrest, der der Verbindung den amphiphilen Charakter verleiht.

□ bevorzugt werden in Wasch- und Reinigungsmitteln C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-

30 C₁₂-Alkoxiethyl-dihydroxyethyl-aminoxide eingesetzt.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind Alkyl- und Alkenyloligoglycoside sowie Fettsäurepolyglykolester oder Fettaminpolyglykolester mit jeweils 8 bis 20, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen im Fettalkylrest, und Fettsäure-N-alkylglucamide,

5 Zwitterionische Tenside

- Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidbetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate und amphotere Imidazolinium-Verbindungen. Besonders bevorzugt sind N-Alkyl-N,N-dimethyl-N-carboxymethylbetaine, sowie N-(Alkyl-amidopropyl)-N,N-dimethyl-N-carboxymethylbetaine, sowie Alkyldipolyethoxybetaine, jeweils mit einem linearen oder verzweigten Alkylrest von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt mit ca. 12 bis ca. 18 Kohlenstoffatomen.

Kationische Tenside

- Dies sind substituierte oder unsubstituierte geradkettige oder verzweigte quartäre Ammoniumsalze vom Typ $R^1N(CH_3)_3^+ X^-$, $R^1R^2N(CH_3)_2^+ X^-$, $R^1R^2R^3N(CH_3)^+ X^-$ oder $R^1R^2R^3R^4N^+ X^-$. Die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können vorzugsweise unabhängig voneinander unsubstituiertes Alkyl mit einer Kettenlänge zwischen 8 und 24 C-Atomen, insbesondere zwischen 10 und 18 C-Atomen, Hydroxyalkyl mit ca. 1 bis ca. 4 C-Atomen, Phenyl, C_2 - bis C_{18} -Alkenyl, C_7 - bis C_{24} -Aralkyl, $(C_2H_4O)_xH$, wobei x von ca. 1 bis ca. 3 bedeutet, ein oder mehrere Estergruppen enthaltende Alkylreste oder cyclische quartäre Ammoniumsalze sein. X ist ein geeignetes Anion.

Gerüststoffe (Builder)

- Diese Gerüststoffe können mit Gewichtsanteilen von etwa 5 % bis etwa 80 % in den Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen enthalten sein. Gerüststoffe umfassen beispielsweise Alkali-, Ammonium- und Alkanolammoniumsalze von Polyphosphaten wie etwa Triphosphate, Pyrophosphate, glasartige polymere Metaphosphate, Orthophosphate, Phosphonaten, Silikaten, Carbonaten einschließlich Bicarbonate und Sesquicarbonaten, Sulfaten und Aluminosilikaten.

- Aluminosilikatgerüststoffe sind für die vorliegende Erfindung bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Zeolithe mit der Formel $Na_z[(AlO_2)_z(SiO_2)_y] \cdot xH_2O$, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, das Verhältnis von z zu y zwischen 1,0 bis etwa 0,5 liegt, und x eine ganze Zahl von etwa 15 bis etwa 264 bedeutet.

- Diese Aluminosilikate können von kristalliner oder amorpher Struktur sein, und können natürlich vorkommend oder auch synthetisch hergestellt sein. Verfahren für die Herstellung von Ionentauschern auf Aluminosilikatbasis werden beschrieben in US-3,985,669 und US-4,605,509. Besonders bevorzugt sind synthetische, kristalline Aluminosilikate, wie Zeolith A, Zeolith P(B) und Zeolith X.

Alkalimetallsilikate, insbesondere diejenigen mit einem $\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1,6:1 und 3,2:1 sowie Schichtsilikate, beispielsweise Natriumschichtsilikate, wie beschrieben in US-4,664,839, z. B. SKS 6® (Clariant).

5

Bleichmittel

Die Waschmittel- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Mischungen von carboxylgruppenhaltigen Polymer und Additiv enthalten, können ferner ein oder mehrere Bleichmittel enthalten, sowie Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren und geeignete Stabilisatoren. Als

10 Bleichmittel kommen Persalze wie Perborate (Perborat-monohydrat, Perborat-tetrahydrat) und Percarbonat zum Einsatz. Persalze werden in der Regel mit sogenannten Bleichaktivatoren, bevorzugt Tetraacetylenylendiamin, kombiniert. Die Bleichaktivatoren werden im Stand der Technik oft als organische Peroxysäure-Vorläufer bezeichnet, da sie durch Reaktion mit dem

15 Persalz eine Persäure wie z. B. Peressigsäure freisetzen. Je nach der Stabilität der betreffenden Persäure, ihrem Aggregatzustand und der Waschmittelform kann diese auch direkt im Waschmittel eingesetzt werden. Beispiele für Peroxysäuren, die für die Verwendung in dieser Erfindung bevorzugt sind, umfassen die Peroxydodecandisäure (DPDA), das Nonylamid der Peroxybernsteinsäure (NAPSA), das Nonylamid der Peroxyadipinsäure (NAPAA) und Decyldi-

20 peroxybernsteinsäure (DDPSA), Nonanoyl-amidocaproyl-oxy-benzolsulfonsäure und Alkanoyloxybenzolsulfonsäuren wie die Nonanoyloxybenzol-sulfonsäure (NOBS) und die Lauroyloxybenzolsulfonsäure (LOBS). Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln Bleichsysteme auf Basis Perborat und/ oder Percarbonat mit dem Bleichaktivator Tetraacetylenylendiamin (TAED) eingesetzt.

25 Die Wasch- und Reinigungsmittel, welche die erfindungsgemäßen Mischungen enthaltend carboxylgruppenhaltiges Polymer und Additiv enthalten, können ferner die üblichen Hilfsstoffe enthalten, die die Reinigungswirkung verstärken, zur Pflege des zu waschenden Textils dienen oder die Gebrauchseigenschaften der Waschmittelzusammensetzung ändern. Geeignete Hilfsmittel umfassen z. B. Enzyme, insbesondere Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen,

30 Mannanasen, Glycosidasen, Enzymstabilisatoren, Schaumverstärker, Schaumbremsen, Anlauf- und/oder Korrosionsschutzmittel, Suspensionsmittel, Farbstoffe, Füllmittel, optische Aufheller, Desinfektionsmittel, Komplexbildner, Alkalien, hydrotrope Verbindungen, Antioxidantien, Parfüme, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Vergrauungsinhibitoren, Dispergiermittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher und Antistatika.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung für den Einsatz in Textilhilfsmitteln, in Fermentationsprozessen, in der Metallbearbeitung, in Bohrölen, Ziehölemulsionen, wasserverdünnbaren und wasserlöslichen Metallbearbeitungshilfsmitteln, Hydrauliklösungen und -emulsionen und zur Vermeidung der Ausfällung

- von Ca-Salzen von Fettsäuren und deren Dispergierung in wässrigen Kühlschmiermitteln; als Mahlhilfsmittel für die Zerkleinerung von Feststoffen, bei der Herstellung von Druckfarben; zur Stabilisierung von Pflanzenschutzmitteldispersionen; als Schutzkolloide bei der Kautschukherstellung, zur Herstellung von Kohle-Wasser-Slurries, in der Papierindustrie als Dispergiermittel für Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder Kaolin; zur Stabilisierung und Verflüssigung keramischer Massen; im Erzbergbau, zur Flotationskonzentrierung bei der Erzaufbereitung; in der Oberflächen-
 5 technik, zur Verbesserung der Stabilität der galvanischer Bäder, zur Optimierung der an Anode und Kathode ablaufenden Reaktionen; in der Textilveredlung, in Verarbeitungs- und Veredelungsprozessen, beim Abkochen, Beuchen, Bleichen, Färben, Waschen und Hochver-
 10 edeln von Gewebe, als Bestandteil von Schlichtemitteln; in fotografischen Bädern, Entwicklerbädern, Bleich- und Bleichfixierbädern.

Beispiele

15

Beispiel 1

- Es wurden Mischungen aus Sokalan® CP 42 (= modifizierte Polyacrylsäure, Na-Salz) und jeweils 2 Gew.-% und 5 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäure Sipernat® D 10 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 3 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabi-
 20 lität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 33 °C / 65 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und über 7 Tage visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® CP 42 ohne Zusatz der Kieselsäure eingelagert.

- 25 Tabelle 1: Lagertest von Sokalan® CP 42 (= modifizierte Polyacrylsäure, Na-Salz) ohne und mit Zusatz von Sipernat® D 10. Visuelle Beurteilung bei 33 °C / 65 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® CP 42	Visuelle Beurteilung bei 33 °C / 65 % relative Luftfeuchte					
	0 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	3 Tage	1 Woche
a) kein Additiv	Schlecht rieselfähiges Granulat	Oberfläche pastös und klebrig	homogene trübe, pastöse Masse	fast klare, gelblich, klebrige Masse	----	----
b) mit 2,0% Sipernat® D 10	Gut rieself. Granulat	Rieselfähiges Granulat	Gran. teilw. verklebt	Granulat beginnt sintern	Gran. teilw. gesintert, > 50% rieself.	Gran. teilw. gesintert, < 50% rieself.
c) mit 5,0% Sipernat® D 10	Gut rieself. Granulat	Rieselfähiges Granulat	Gran. teilw. verklebt	Granulat beginnt sintern	Gran. teilw. gesintert, > 50% rieself.	Gran. teilw. gesintert, > 50% rieself.

Beispiel 2

Es wurden Mischungen aus Sokalan® CP 50 (= modifiziertes Polyacrylat) und jeweils 2 Gew.-% und 5 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäure Sipernat® D 17 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 2 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 33 °C / 65 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und über 7 Tage visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® CP 50 ohne Zusatz der Kieselsäure eingelagert.

Tabelle 2: Lagertest von Sokalan® CP 50 (= modifiziertes Polyacrylat) ohne und mit Zusatz von Sipernat® D 17. Visuelle Beurteilung bei 33 °C / 65 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® CP 50	Visuelle Beurteilung bei 33 °C / 65 % relative Luftfeuchte					
	0 Std.	4 Std.	8 Std.	24 Std.	2 Tage	7 Tage
a) kein Additiv	Gut rieself. Granulat	Granulat leicht verklebt	Teilweise pastöse Masse	Granulat größtenteils gesintert	klebrige Masse Lagerstest beendet	---
b) mit 2,0% Sipernat® D 17	Gut rieself. Granulat	Rieselfähiges Granulat	Rieselfähiges Granulat	Granulat angequollen aber rieselfähig	Granulat angequollen aber rieselfähig	Granulat angequollen aber rieselfähig
c) mit 5,0% Sipernat® D 17	Gut rieself. Granulat	Rieselfähiges Granulat	Rieselfähiges Granulat	Granulat angequollen aber rieselfähig	Granulat angequollen aber rieselfähig	Granulat angequollen aber rieselfähig

Beispiel 3

Es wurden Mischungen aus Sokalan® PA 40 (= Polyacrylat, Na-Salz) und jeweils 2 Gew.-% und 5 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäuren Sipernat® D 10 bzw. Sipernat® D 17 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 2 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 33 °C / 65 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und über 7 Tage visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® PA 40 ohne Zusatz der Kieselsäuren eingelagert.

Tabelle 3: Lagertest von Sokalan® PA 40 (= modifiziertes Polyacrylat, Na-Salz) ohne und mit Zusatz von Sipernat® D 10 bzw. Sipernat® D 17. Visuelle Beurteilung bei 33 °C / 65 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® PA 40	Visuelle Beurteilung bei 33 °C / 65 % relative Luftfeuchte					
	0 Std.	4 Std.	8 Std.	24 Std.	3 Tage	7 Tage
a) kein Additiv	Rieselfähiges Pulver	An der Oberfläche stark verklebt	Ca. 50% pastös zerflossen	Komplett pastös zerflossen	---	---
b) mit 2,0% Sipernat® D 10	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Gut rieselfähiges Pulver	Pulver angequollen, aber rieselfähig	Pulver angequollen, aber rieselfähig	Pulver angequollen, aber rieselfähig
c) mit 5,0% Sipernat® D 10	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	Pulver angequollen, aber rieselfähig
d) mit 2,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Pulver angequollen, aber rieselfähig	Pulver angequollen, aber rieselfähig	Pulver angequollen, aber rieselfähig
e) mit 5,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	Pulver angequollen, aber rieselfähig

Beispiel 4

Es wurden Mischungen aus Sokalan® PA 40 (= Polyacrylat, Na-Salz) und jeweils 2 Gew.-% und 5 Gew.-% der hydrophob modifizierten Kieselsäuren Sipernat® D 10 bzw. Sipernat® D 17 hergestellt. Dazu wurden die erforderlichen Mengen der beiden Komponenten in einem Behälter mit Hilfe eines Taumelmischers für 2 Min. schonend gemischt. Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden die Mischungen in einer Petrischale im Klimaschrank bei 38 °C / 78 % relativer Luftfeuchtigkeit eingelagert und über 32 Std. visuell beurteilt. Zum Vergleich wurde Sokalan® PA 40 ohne Zusatz der Kieselsäuren eingelagert.

- 10 Tabelle 4: Lagertest von Sokalan® PA 40 (= modifiziertes Polyacrylat, Na-Salz) ohne und mit Zusatz von Sipernat® D 10 bzw. Sipernat® D 17. Visuelle Beurteilung bei 38 °C / 78 % rel. Luftfeuchte.

Sokalan® PA 40	Visuelle Beurteilung bei 30 °C / 65 % relative Luftfeuchte					
	0 Std.	4 Std.	8 Std.	24 Std.	32 Std.	
a) kein Additiv	Rieselfähiges Pulver	An der Oberfläche stark verklebt	Ca. 50% pastös zerflossen	Komplett pastös zerflossen	----	
b) mit 2,0% Sipernat® D 10	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Gut rieselfähiges Pulver	Pulver angequollen, aber rieselfähig	Pulver angequollen, aber rieselfähig	
c) mit 5,0% Sipernat® D 10	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	
d) mit 2,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Pulver angequollen, aber rieselfähig	Pulver angequollen, aber rieselfähig	
e) mit 5,0% Sipernat® D 17	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	Sehr gut rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	rieselfähiges Pulver	

- 15 Verzeichnis der verwendeten Handelsnamen:

Sokalan® PA 40 Pulver (BASF) Polyacrylsäure, Na-Salz, Pulver, 15.000 g/mol, 93%-ig

- 20 Sokalan® CP 42 Granulat (BASF) Modifizierte Polyacrylsäure, Na-Salz, Granulat, 97%-ig

Sokalan® CP 50 Granulat (BASF) Modifizierte Polyacrylsäure, Na-Salz, Granulat, 97%-ig

25

Sipernat® D 10 (Evonik) Hydrophob modifizierte Fällungskieselsäure

Sipernat® D 17 (Evonik) Hydrophob modifizierte Fällungskieselsäure

Patentansprüche:

- 1.) Mischung enthaltend pulver-, granulat-, oder pelletförmiges carboxylgruppenhaltiges Polymer und feinteiliges Additiv.
5
- 2.) Mischung nach Anspruch 1, bei der das carboxylgruppenhaltige Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Homo- oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure und/ oder Methylenmalonsäure und gegebenenfalls ihrer Ester; ihrer Amide; C2- bis C18-Olefine; Vinylacetat; Vinylalkohol; Styrol; Vinylmethylether; Vinylcyclohexan; Vinylchlorid; Acrylnitril; N-Vinylimidazolin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridin, Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid, N-Vinyl-formamid, N-Vinyl-acetamid, Vinylamin, Allylamin.
10
- 3.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, bei der das carboxylgruppenhaltige Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Homo- oder Copolymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Aconitsäure und/ oder Methylenmalonsäure und gegebenenfalls ihrer Ester; Ethylen, Propylen, Butylen, Diisobuten; Vinylacetat; Vinylalkohol; Styrol; Vinylmethylether; Vinylcyclohexan; Vinylchlorid; Acrylnitril; N-Vinylimidazolin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyridin, Diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid, N-Vinyl-formamid, N-Vinyl-acetamid, Vinylamin, Allylamin.
15
20
- 4.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 bestehend aus 90,0% – 99,99 Gew.% eines carboxylgruppenhaltigen Polymers und 0,01 % - 10,0 Gew.% eines Additivs.
25
- 5.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Additiv eine Kieselsäure mit einer spezifischen Oberfläche von 30 – 500 m²/g ist.
- 6.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der das Additiv eine Kieselsäure mit einer Stampfdichte von 50 – 300 g/L ist.
30
- 7.) Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der das Additiv das Ca²⁺ - oder Mg²⁺ - Salz einer C₁₆ – C₂₂ Fettsäure ist.
- 8.) Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln.
35
- 9.) Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 für den Einsatz in Textilhilfsmitteln, in Fermentations-prozessen, in der Metallbearbeitung, in Bohrölen, Ziehölemulsionen, wasserverdünnbaren und wasserlöslichen Metallbearbeitungshilfsmitteln, Hydrauliklösungen und –emulsionen und zur Vermeidung der Ausfällung von Ca-Salzen von Fettsäuren und deren Dispergierung in wässrigen Kühlschmiermitteln; als
40

5 Mahlhilfsmittel für die Zerkleinerung von Feststoffen, bei der Herstellung von Druckfarben; zur Stabilisierung von Pflanzenschutzmitteldispersionen; als Schutzkolloide bei der Kautschukherstellung, zur Herstellung von Kohle-Wasser-Slurries, in der Papierindustrie als Dispergiermittel für Füllstoffe wie Calciumcarbonat oder Kaolin; zur Stabilisierung
10 und Verflüssigung keramischer Massen; im Erzbergbau, zur Flotationskonzentrierung bei der Erzaufbereitung; in der Oberflächentechnik, zur Verbesserung der Stabilität der galvanischer Bäder, zur Optimierung der an Anode und Kathode ablaufenden Reaktionen; in der Textilveredlung, in Verarbeitungs- und Veredelungsprozessen, beim Abkochen, Beuchen, Bleichen, Färben, Waschen und Hochveredeln von Gewebe, als Bestandteil von Schlichtemitteln; in fotografischen Bädern, Entwicklerbädern, Bleich- und Bleichfixierbädern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/053460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D3/12 C11D3/37
ADD.

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)
C11D C08K

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 639 638 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22 February 1995 (1995-02-22) examples 1,3,6 claims 1,7-9	1-9
X	----- EP 0 208 836 A2 (DEGUSSA [DE]) 21 January 1987 (1987-01-21) table 1	1-9
X	----- DE 196 01 841 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 24 July 1997 (1997-07-24) examples	1-9
X	----- EP 1 600 151 A1 (KAO CORP [JP]) 30 November 2005 (2005-11-30) examples 1,3,5,6,7 ----- -/-	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family 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 application or patent 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

7 May 2012

Date of mailing of the international search report

22/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, Graham

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/053460

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 394 233 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 3 March 2004 (2004-03-03) examples 10-13 -----	1-7,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/053460

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0639638	A1	22-02-1995	CA 2169770 A1 23-02-1995
			CN 1133059 A 09-10-1996
			EP 0639638 A1 22-02-1995
			JP H09509436 A 22-09-1997
			WO 9505449 A1 23-02-1995
EP 0208836	A2	21-01-1987	DE 3522029 A1 02-01-1987
			EP 0208836 A2 21-01-1987
DE 19601841	A1	24-07-1997	NONE
EP 1600151	A1	30-11-2005	EP 1600151 A1 30-11-2005
			ES 2308064 T3 01-12-2008
EP 1394233	A1	03-03-2004	AT 324418 T 15-05-2006
			DE 10239703 A1 11-03-2004
			EP 1394233 A1 03-03-2004
			ES 2261833 T3 16-11-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/12 C11D3/37
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D C08K

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 639 638 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22. Februar 1995 (1995-02-22) Beispiele 1,3,6 Ansprüche 1,7-9	1-9
X	EP 0 208 836 A2 (DEGUSSA [DE]) 21. Januar 1987 (1987-01-21) Tabelle 1	1-9
X	DE 196 01 841 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 24. Juli 1997 (1997-07-24) Beispiele	1-9
X	EP 1 600 151 A1 (KAO CORP [JP]) 30. November 2005 (2005-11-30) Beispiele 1,3,5,6,7	1-9
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

7. Mai 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/05/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, Graham

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 394 233 A1 (COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE]) 3. März 2004 (2004-03-03) Beispiele 10-13 -----	1-7,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/053460

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0639638	A1	22-02-1995	CA 2169770 A1 23-02-1995
			CN 1133059 A 09-10-1996
			EP 0639638 A1 22-02-1995
			JP H09509436 A 22-09-1997
			WO 9505449 A1 23-02-1995
EP 0208836	A2	21-01-1987	DE 3522029 A1 02-01-1987
			EP 0208836 A2 21-01-1987
DE 19601841	A1	24-07-1997	KEINE
EP 1600151	A1	30-11-2005	EP 1600151 A1 30-11-2005
			ES 2308064 T3 01-12-2008
EP 1394233	A1	03-03-2004	AT 324418 T 15-05-2006
			DE 10239703 A1 11-03-2004
			EP 1394233 A1 03-03-2004
			ES 2261833 T3 16-11-2006