

(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
8. August 2013 (08.08.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/113859 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C10M 107/34 (2006.01) *C10N 40/22* (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2013/051992
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
1. Februar 2013 (01.02.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
12153406.9 1. Februar 2012 (01.02.2012) EP
- (71) **Anmelder:** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder:** SEELMANN-EGGEBERT, Hans-Peter; Weinbietstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). MAITRO-VOGEL, Sophie; Rheingoldstr. 157, 68199 Mannheim (DE). REIS-WALTHER, Eva-Maria; Wald-Amorbacher Str. 19, 64747 Breuberg (DE). BENTELE, Joachim; Blieskastelerstr. 20, 67063 Ludwigshafen (DE). ÄLVEBORN-JANSSON, Lena; Hindas Stationsväg 66, S-43854 Hindas (SE).
- (74) **Anwalt:** STEINBUSCH, Daniel; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, 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, 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:** COOLING AND/OR LUBRICATING FLUIDS FOR WAFER PRODUCTION

(54) **Bezeichnung :** KÜHL- UND/ODER SCHMIERFLÜSSIGKEITEN ZUR WAFERHERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of modified polyglycols for producing cooling and/or lubricating fluids, to novel cooling and/or lubricating fluids, to the use of cooling and/or lubricating fluids for material removal, in particular for cutting wafers, as well as to wafers produced using the cutting fluid.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung von modifizierten Polyglykolen zur Herstellung von Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten, neue Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten, die Verwendung der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten beim Abtragen von Werkstoff, insbesondere beim Schneiden von Wafern, sowie mit Hilfe der Schneidflüssigkeit hergestellte Wafer.



WO 2013/113859 A1

Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten zur Waferherstellung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von modifizierten Polyglykolen zur Herstellung von Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten, neue Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten, die Verwendung der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten beim Abtragen von Werkstoff, insbesondere beim Schneiden von Wafern, sowie mit Hilfe der Schneidflüssigkeit hergestellte Wafer.
- 10 Wafer sind dünne Scheiben aus Halbleitern, die beispielsweise in der Photovoltaic verwendet werden. Aus Wafern können elektronische Bauelemente, vor allem integrierte Schaltkreise hergestellt werden. Die Wafer bestehen in der Regel aus sprödem Material, beispielsweise aus Silizium, aber auch aus Galliumarsenid oder Cadmiumtellurid usw. Basis für die Waferherstellung sind in der Regel zylinderförmige oder kubische Ein- oder Polykristalle, die in die einzelnen Scheiben, die Wafer, gesägt werden. Das Sägen, auch als Schneiden oder Läppen bezeichnet, erfolgt in der Praxis durch Drahtsägen, wobei im Wesentlichen zwei Verfahren angewendet werden.
- 20 Bei dem sogenannten *loose abrasive wafer cutting* handelt es sich um ein Trennverfahren unter Verwendung eines dünnen Drahtes als Schneide und unter Verwendung von ungebundenen Schneidkörnern in einer Trägerflüssigkeit. Der Draht hat in der Regel einen Durchmesser von 80 bis 180 μm . Er taucht in eine Slurry aus Trägerflüssigkeit und Schneidkorn ein und zieht die an der Drahtoberfläche festhängenden Schneidkörner in den Sägespalt ein. Durch die Schneidkörner wird der zu sägende/läppende Gegenstand/Siliziumblock - Ingot genannt - in Wafer geschnitten, wobei Partikel aus dem zu schneidenden Festkörper abgetragen werden. Die Trägerflüssigkeit für die Schneidkörner wird über ein Tauchbad, durch das der Draht läuft, sowie in der Regel über Düsen zusammen mit dem Schneidkorn als Slurry aufgetragen. Die Trägerflüssigkeit hat unter anderem die Aufgabe, für das Haften der Schneidkörner an dem Draht zu sorgen und abgetragene Partikel aus dem zu zerlegendem Festkörper zu entfernen. Weiterhin hat die Trägerflüssigkeit die Aufgabe, für eine Kühlung und den Transport des Abriebs durch den Sägeschlitz zu sorgen.
- 35 Bei dem zweiten Verfahren, dem so genannten *fixed abrasive wafer cutting*, werden mit Diamanten besetzte Drähte und Kühlflüssigkeiten eingesetzt. Im Stand der Technik sind entsprechende Kühlflüssigkeiten genannt, die aus Kostengründen und zur besseren Wärmeabfuhr Wasser enthalten. Die Anwesenheit von Wasser ist technisch an sich von Nachteil, da der anfallende Siliziumabrieb mit Wasser zu Silikaten reagiert sich abscheidet und verklumpt. Um diese Nachteile zu vermeiden, müssen entsprechende wasserhaltige Kühlmittel hohe Anteile von Glykolen und Additiven, beispielsweise Dispergatoren, Silikatinhibitoren und Netzmittel, enthalten. Entsprechende was-
- 40

serenthaltende Kühlmittel und geeignete Additive werden beispielsweise in den Schriften JP 2006111728 A, JP 2004107620 A und JP 2007031502 A genannt.

5 Der Stand der Technik für das so genannte *loose abrasive wafer cutting* ist der folgende: Aus der EP 1 757 419 A1 ist ein Verfahren zum Abtrennen eines Werkstücks, beispielsweise eines Wafers, mittels Drahtsägen bekannt, wobei eine auf den Draht auf-
gebrachte Slurry verwendet wird und der Wassergehalt von zumindest einem Teil des
10 die Slurry umgebenden gasförmigen Mediums geregelt oder gesteuert wird. Aus der EP 1 757 419 A1 ist weiterhin bekannt, als Trägersubstanz Glykole zu verwenden.

10 Aus der DE 199 83 092 B4 und der US 6,383,991 B1 ist ein Schneidöl umfassend a) einer Polyetherverbindung und b) Silicateilchen bekannt sowie die Verwendung dieser
Schneidölszusammensetzung zum Schneiden eines Barrens unter Verwendung einer
Drahtsäge, insbesondere zum Schneiden von Siliziumbarren.

15 Aus der EP 0 131 657 A1 und der US-A-4,828,735 sind wasserbasierte Schmiermittel auf Basis von Polyethern bekannt. Aus der chinesischen Patentanmeldung
CN 101205498 A sind ebenfalls wässrige Schneidflüssigkeiten bekannt, wobei dabei
eine Verringerung der Wasseraufnahme nicht angegeben ist. Die speziell aufgeführten
20 Verbindungen sind Polyalkylenoxyverbindungen, die mit Alkoholen mit 1 bis 4 C-
Atomen verethert sind. Aus der genannten Schrift ist nicht bekannt, dass entsprechen-
de Formulierungen eine besonders vorteilhafte Kühl- bzw. Schmierwirkung aufweisen.

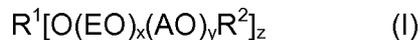
25 Aus der EP 686 684 A1 ist eine Sägesuspension bestehend aus einem Abrasivstoff in wässriger Phase bekannt, welche ein oder mehrere wasserlösliche Polymere als Ver-
dicker enthält. Aus der US 2007/0010406 A1 sind Hydroxypolyether als Zusatzstoffe für wässrige Schneidflüssigkeiten bekannt, die unter anderem zur Herstellung von Sili-
ziumwafer verwendet werden können.

30 Die bekannten Schneidflüssigkeiten für das *loose und fixed abrasive wafer cutting* be-
ruhen im Allgemeinen auf einer wässrigen Grundlage. Die Anwesenheit von Wasser ist
aber nachteilig, weil dadurch sowohl eine Korrosion verursacht werden als auch bei-
spielsweise beim Schneiden von Siliziumwafern durch Reaktion von Wasser und Silizi-
um eine Wasserstoffentwicklung stattfinden kann. Hierbei tritt zusätzlich das Problem
35 auf, dass es zu einer Silikat- bzw. Polysilikatbildung auf den Wafern, dem Draht und
der Maschine kommt.

Auch die bekannten wasserlöslichen Systeme können Wasser enthalten und ziehen
aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften Wasser an, so dass die gleichen Nach-
40 teile auftreten können wie bei wässrigen Systemen.

Aufgabe der Erfindung war es, verbesserte Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, die insbesondere zu einer Verringerung der Wasseraufnahme und einer Verringerung der notwendigen Energie beim Sägen führen. Des Weiteren sollen die entsprechenden Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten eine besondere hohe Wärmeabfuhr und eine besonders gute Schmierung der Drahtsäge, insbesondere einer Diamantdrahtsäge, gewährleisten.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung von Verbindungen der Formel I



mit den folgenden Bedeutungen:

15

R^1 z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff und/oder einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

EO Ethylenoxyrest,

AO Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen,

20 x Zahl von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 8,

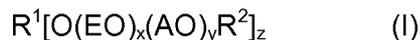
y Zahl von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 4,

z Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3,

zur Herstellung von Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, mit reduzierter Wasseraufnahme.

Die Erfindung betrifft weiterhin Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit, enthaltend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I

30



mit den folgenden Bedeutungen:

35 R^1 z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

R^2 Wasserstoff und/oder einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,

EO Ethylenoxyrest,

AO Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen,

x Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4,

40 y Zahl von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 4,

z Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3,

wobei die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist.

5

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, insbesondere mit einer Diamantdrahtsäge, ein Verfahren zum Schneiden von Wafern aus einem Gegenstand mit einer Drahtsäge, wobei der Gegenstand und/oder der Schnitt in dem Gegenstand mit einer erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit gekühlt und/oder geschmiert wird, und Wafer, insbesondere Siliziumwafer, herstellbar, insbesondere hergestellt, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren.

15 Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit bedeutet erfindungsgemäß, dass die entsprechenden Flüssigkeiten in Verfahren zum Abtragen von Werkstoff als Kühlflüssigkeit oder als Schmierflüssigkeit oder als eine Flüssigkeit, die beide Funktionen, d. h. Kühlen und Schmieren, erfüllt, eingesetzt werden können.

20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen entsprechen im Allgemeinen der allgemeinen Formel I.

R¹ bedeutet im Allgemeinen z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, beispielsweise z-wertiger Alkylrest mit 1, 2, 3, 25 4, 5, 6, 7 oder 8 C-Atomen, insbesondere Pentyl, beispielsweise 3-Methyl-1-butanol, Octyl, beispielsweise 2-Ethyl-hexanol, Methyl oder Butyl, insbesondere 1-Butyl.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei in der Formel I

30

R¹ z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Butyl, bedeutet.

z-wertig bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass der Rest R¹ an z Stellen durch z Alkylenoxid-Reste gemäß Formel I substituiert sein kann, d. h. R¹ stammt von einem z-wertigen Alkohol ab. z bedeutet in Formel I im Allgemeinen 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 1. Erfindungsgemäß werden daher bevorzugt ein- bis dreiwertige Alkohole R¹-(OH)_z als Basis für die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten eingesetzt.

35

R² bedeutet im Allgemeinen Wasserstoff und/oder einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Wasserstoff. Für den erfindungsgemäßen Fall, dass R¹ ein mehrwertiger Rest ist, können als Rest R² Wasserstoff und einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen nebeneinander vorliegen.

5

EO bedeutet in der Formel I im Allgemeinen Ethylenoxyrest, d. h. ein Rest, der sich durch ringöffnende Addition von Ethylenoxid an einen Alkohol, insbesondere an einen Alkohol der Formel R¹-OH oder entsprechende Alkoxyrate dieser Alkohole, bildet.

10 x bedeutet in der Formel I im Allgemeinen Zahl von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 8, beispielsweise 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5, 6, 6,5, 7, 7,5 oder 8. x kann erfindungsgemäß eine ganze Zahl oder eine gebrochen rationale Zahl sein. x beschreibt erfindungsgemäß den Mittelwert der molaren Menge an Ethylenoxid, jeweils bezogen auf ein Mol Alkohol R¹-OH. Da erfindungsgemäß eine Verteilung entsprechender Moleküle mit unterschiedlichen Mengen Ethylenoxid vorliegen kann, können für x auch gebrochen rationale Zahlen ermittelt werden. Die Bestimmung von x erfolgt im Allgemeinen durch dem Fachmann bekannte Verfahren, beispielsweise Gelpermeationschromatographie, HPLC und/oder NMR-Spektroskopie.

15 20 Für die erfindungsgemäße Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit ist x im Allgemeinen eine Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, wobei x auch in diesem Fall eine ganze oder eine gebrochen rationale Zahl sein kann.

Es ist erfindungsgemäß möglich, dass für die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyglykole Alkohole R¹-OH als Basis verwendet wird. Es ist erfindungsgemäß auch möglich, dass Alkohole R¹-OH, die bereits mit ein, zwei, drei oder vier Äquivalenten Ethylenoxid, d.h. die entsprechenden Mono-, Di- oder Triglykole der Alkohole R¹-OH, verwendet werden. Es können also bevorzugt auch Mono- oder Diglykole der Alkohole R¹-OH, wie zum Beispiel Butylmonoglykol (BMG) oder Butyldiglykol (BDG), als
25
30 Startalkohol dienen.

AO bedeutet in der Formel I im Allgemeinen Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Propylenoxyrest (PO), Butylenoxyrest (BuO) und/oder Pentylenoxyrest (PeO), d. h. Reste, die sich durch ringöffnende Addition von Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Pentylenoxid, an einen Alkohol, insbesondere an einen Alkohol der Formel R¹-OH, oder entsprechende Alkoxyrate dieser Alkohole, bilden.
35

Es ist erfindungsgemäß auch möglich, dass Alkohole R¹-OH, die bereits mit ein, zwei, drei oder vier Äquivalenten Alkylenoxyrest (AO) umgesetzt worden sind, d. h. die entsprechenden Mono-, Di- oder Trialkylenglykole der Alkohole R¹-OH, verwendet wer-
40

den. Es können also bevorzugt auch Alkylalkylenglykole wie z. B. Methyldipropylenglykol (MDP) als Startalkohole eingesetzt werden.

5 y bedeutet in der Formel I im Allgemeinen Zahl von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 4, beispielsweise 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5 oder 4. y kann erfindungsgemäß eine ganze Zahl oder eine gebrochen rationale Zahl sein. y beschreibt erfindungsgemäß den Mittelwert der molaren Menge an Alkylenoxid, jeweils bezogen auf ein Mol Alkohol R^1-OH . Da erfindungsgemäß eine Verteilung entsprechender Moleküle mit unterschiedlichen Mengen Alkylenoxid vorliegen kann, können für y auch gebrochen rationale Zahlen
10 ermittelt werden. Die Bestimmung von y erfolgt im Allgemeinen durch dem Fachmann bekannte Verfahren, beispielsweise Gelpermeationsschromatographie, HPLC und/oder NMR-Spektroskopie.

15 In den entsprechenden Verbindungen der Formel I können die wiederkehrenden Einheiten (EO) und (AO) als Block oder statistisch verteilt (Random) vorliegen. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen sie statistisch verteilt vor. Bei einer Verteilung als Block oder statistisch kann zunächst ein oder mehrere (EO)-Moleküle oder ein oder mehrere (AO)-Molekül an den Alkohol R^1-OH gebunden vorliegen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten aus der Verbindung der Formel I. Das Molekulargewicht der Verbindung der Formel I beträgt vorzugsweise von 120 bis 800 g/mol.

25 Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (3-Methyl-1-butanol)-(PO)_{1,5}-(EO)_{5,0}, bevorzugt hergestellt in Block-Fahrweise, (2-Ethyl-hexanol)-(PO)_{1,0}-(EO)_{5,0}, bevorzugt hergestellt in Block-Fahrweise, (Methyl-diethylenglykol)-(PeO)_{2,0}-(EO)_{6,0}, bevorzugt hergestellt in Block-Fahrweise, (1-Butyl-monoglykol)-(PO)_{3,0}-(EO)_{2,5}, bevorzugt hergestellt in Random-Fahrweise, (1-Butyltriglykol)-(PO)_{3,0} und Mischungen davon.

30 Die angegebenen allgemeinen und bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen der Formel I gelten unabhängig voneinander für die erfindungsgemäße Verwendung und für die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten an sich.

35 Die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie bei der Verwendung beim Abtragen von Werkstoff besonders gut schmieren. Dies kann beispielsweise dadurch ermittelt werden, wie hoch der Abrieb eines Edelstahlzylinders bei Verwendung der Schmierflüssigkeit ist. Dazu wird nach dem Fachmann bekannten tribologischen Verfahren beispielsweise auf einer
40 Waage nach Reichert das Abriebverhalten über die Gewichtsabnahme eines Zylinders

bestimmt. Die Gewichtsabnahme wird in mg angegeben und ist direkt proportional zu der Schmierwirkung der erfindungsgemäß eingesetzten Kühl- und Schmierflüssigkeit. Der Abrieb beträgt erfindungsgemäß bevorzugt weniger als 60 mg, bevorzugt weniger als 50 mg, besonders bevorzugt weniger als 45 mg, jeweils gemessen als Gewichtsabnahme des verwendeten Edelstahlzylinders, gemessen auf einer Waage nach Reichert.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei der Abrieb weniger als 60 mg, bevorzugt weniger als 50 mg, besonders bevorzugt weniger als 45 mg, jeweils gemessen als Gewichtsabnahme des verwendeten Edelstahlzylinders, gemessen auf einer Waage nach Reichert, beträgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt auch die erfindungsgemäße Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit, wobei der Abrieb weniger als 60 mg, bevorzugt weniger als 50 mg, besonders bevorzugt weniger als 45 mg, jeweils gemessen als Gewichtsabnahme des verwendeten Edelstahlzylinders, gemessen auf einer Waage nach Reichert, beträgt.

Erfindungsgemäß beträgt der Kontaktwinkel der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten auf V2A-Stahl bei 25 °C nach einer Sekunde bevorzugt 10 bis 40°, besonders bevorzugt 10 bis 35°.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei der Kontaktwinkel der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten auf V2A-Stahl bei 25 °C nach einer Sekunde 10 bis 40°, bevorzugt 10 bis 35°, beträgt.

Erfindungsgemäß beträgt die Viskosität der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten bei 20 °C bevorzugt 15 bis 120 mPas, besonders bevorzugt 20 bis 110 mPas, ganz besonders bevorzugt 38 bis 110 mPas.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei die Viskosität der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten bei 20 °C bevorzugt 15 bis 120 mPas, besonders bevorzugt 20 bis 110 mPas, ganz besonders bevorzugt 38 bis 110 mPas, beträgt.

Die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten können nicht nur eine Verbindung der Formel I sondern auch Mischungen von Verbindungen der Formel I enthalten.

Die angegebenen allgemeinen und bevorzugten Eigenschaften der Verbindungen der allgemeinen Formel I und der erfindungsgemäßen Verwendung gelten unabhängig voneinander auch für die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten an sich.

5

Die Herstellung von Verbindungen der Formel I an sich ist bekannt, siehe z. B. Nonionic Surfactants, edited by Martin J. Schick, Volume 2, Chapter 4 (Marcel Dekker, Inc., New York 1967).

- 10 Die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmiermittel können im Allgemeinen in allen dem Fachmann bekannten Verfahren zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten in dem so genannten *loose abrasive wafer cutting*-Verfahren oder dem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren eingesetzt.

15

Das *loose abrasive wafer cutting*-Verfahren ist dem Fachmann an sich bekannt. Dabei enthält die Formulierung neben wenigstens einer Verbindung gemäß Formel I zum Sägen Abrasiva, und ggf. weitere, unten näher definierte Additive.

20

Es können die üblichen Abrasiva, insbesondere Schleif- und/oder Schneidkörner, verwendet werden, beispielsweise Metall-, Metall- oder Halbmetall-, Carbid-, Nitrid-, Oxid-, Borid- oder Diamantkörner. Besonders bevorzugte Schneidkörner sind Carbid- und Borid-, insbesondere Silizium-Carbid (SiC)-Körner. Die Schneidkörner haben in Abhängigkeit von den Materialien und den zu schneidenden Wafern vorzugsweise eine angepasste Geometrie, eine bevorzugte Teilchengröße liegt zwischen 0,5 bis 50 µm. Die Schneidkörner können in heterodisperser oder homodisperser Form vorliegen. Die Schneidkörner sind in der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit vorzugsweise in einer Konzentration von 25 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 bis 50 Gew.-% enthalten.

25

30

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt wird die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit in einem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren, insbesondere unter Verwendung einer Diamantdrahtsäge, eingesetzt.

35

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit in einem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren, insbesondere unter Verwendung einer Diamantdrahtsäge, eingesetzt wird.

40

Erfindungsgemäß enthält der herzustellende Wafer ein halbleitendes Material, insbesondere Silizium, GaAs, CdTe oder Keramik, besonders bevorzugt besteht der Wafer

aus einem halbleitenden Material, insbesondere Silizium, GaAs, CdTe oder Keramik, besonders bevorzugt ist monokristallines und polykristallines Silizium, ganz besonders bevorzugt monokristallines Silizium.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei der Wafer ein halbleitendes Material, insbesondere Silizium, enthält, insbesondere aus Silizium besteht.

- 10 Diese Wafer werden aus zylinderförmigen oder quaderförmigen Blöcken aus dem entsprechenden halbleitenden Material durch Sägen mit einer Drahtsäge hergestellt. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass diese Blöcke mono- oder polykristallin vorliegen.

- 15 In der erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform, dass die erfindungsgemäßen Kühl- und Schmierflüssigkeiten in einem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren eingesetzt werden, können erfindungsgemäß mono- oder polykristalline Blöcke aus halbleitendem Material bearbeitet werden. In diese Fall enthält die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit in einer bevorzugten Ausführungsform außer einer oder mehreren Verbindung(en) der allgemeinen Formel I keinen weiteren Inhaltsstoffe, d. h. in dieser Ausführungsform besteht die erfindungsgemäße Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit aus einer
20 oder mehreren Verbindung(en) der allgemeinen Formel I.

- In Allgemeinen kann die erfindungsgemäß eingesetzte Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit 1 bis 50 Gew.-% Wasser enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die eingesetzte Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als
25 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, auf.

- Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als
30 1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, aufweist.

- Erfindungsgemäß besonders bevorzugt weist die eingesetzte Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, auf, und wird
35 in einem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren, insbesondere unter Verwendung einer Diamantdrahtsäge, eingesetzt.

- Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung,
40 wobei die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als 1

Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, aufweist, und in einem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren, insbesondere unter Verwendung einer Diamantdrahtsäge, eingesetzt wird.

5 Des Weiteren weisen die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten eine reduzierte Wasseraufnahme auf. Die Wasseraufnahme beträgt beispielsweise 0 bis 16 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 11 Gew.-%, jeweils durch Differenzwiegen nach 7 h Lagerung bei 38 °C und 78%iger relativer Luftfeuchtigkeit bestimmt.

10

Der Wassergehalt des erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmiermittels kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren bestimmt werden. Eine Untergrenze für den Wassergehalt ist beispielsweise mehr als 1 Gew.-ppm, weiter bevorzugt mehr als 10 Gew.-ppm.

15

Der erfindungsgemäße Vorteil, dass die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit mit den genannten besonders niedrigen Wassergehalten verwendet wird, besteht darin, dass sich durch Abwesenheit von Wasser aus den abgeriebenen Siliziumpartikeln keine Silikate bilden können. Die Silikate erschweren ein Aufarbeiten der verwendeten Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten und erschweren daher das Recycling dieser Flüssigkeiten. In Abwesenheit von Silikaten ist ein Recycling besonders des Siliziumabriebs deutlich erleichtert.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt die erfindungsgemäße Verwendung, wobei die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten nach dem Abtragen des Werkstoffs, insbesondere nach dem Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, zum Abtrennen des angefallenen Abriebs, aufgearbeitet und/oder recycelt wird.

25

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten besteht darin, dass keine Additive zugesetzt werden müssen, die beispielsweise eine Silikatbildung verhindern oder eine bessere Schmierwirkung bewirken sollen. Auch dieser Umstand erleichtert ein Recycling der Flüssigkeiten.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden mittels der erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten polykristalline Wafer, die gegebenenfalls eine unregelmäßige Kristallstruktur und Einschlüsse aus beispielsweise SiC aufweisen, im *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren hergestellt. Dies ist unter anderem dadurch möglich, dass die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten eine stark verbesserte Schmierwirkung aufweisen.

35

40

Des Weiteren weisen die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten den Vorteil auf, dass sie leicht wasserlöslich sind, d. h. nach dem Sägen der Wafer können diese leicht durch Spülen mit Wasser oder wässrigen Lösungen gereinigt werden.

- 5 Für die erfindungsgemäß weitere mögliche Ausführungsform, dass die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten als wässrige Formulierungen mit einem Wassergehalt von beispielsweise 1 bis 50 Gew.-% eingesetzt werden, werden den Formulierungen bevorzugt Additive zugesetzt. Diese Additive sind dem Fachmann an sich bekannt und im Folgenden beschrieben:
- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I Alkylalkohole auf Basis von Ethylenoxiden, Propylenoxiden oder Copolymeren aus Ethylen- und Propylenoxiden enthalten, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 200 bis 800 g/mol.
- 15 Weitere mögliche Additive für die erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit sind beispielsweise
- 20 Mono-, Oligo- oder Polyalkylenglykol
Netzmittel,
Dispergiermittel,
Korrosionsinhibitor,
Komplexbildner und/oder
sonstigen Additiven wie Scaleinhibitoren.
- 25 Beispielsweise wird auf 100 Gewichtsteile der Verbindung I wenigstens eines der folgenden Additive zu folgenden Gewichtsteilen dazugegeben:
- 30 Alkylenglykole: 10 bis 90, insbesondere 20 bis 60 Gewichtsteile
Netzmittel: 1 bis 100, insbesondere 10 bis 40 Gewichtsteile
Dispergiermittel: 0,1 bis 20, insbesondere 0,5 bis 10 Gewichtsteile
Korrosionsinhibitor: 0,1 bis 10, insbesondere 0,1 bis 3 Gewichtsteile
Komplexbildner: 0,1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsteile
Sonstige Additive: 0,05 bis 10, insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsteile
- 35 Besonders bevorzugte Additive werden im Folgenden angegeben:
- Netzmittel**
- 40 Zusätzlich zu den erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können weitere Netzmittel eingesetzt werden, insbesondere

- (1) Poly(oxyalkylen)derivate von
- a) Sorbitanestern, z. B. Poly(oxyethylen)sorbitanmonolaurat, Poly(oxyethylen)sorbitanmonooleat, (Poly(oxyethylen)sorbitantrioleat)
 - b) Fettaminen, z. B. Talgaminooxyethylate, Soyaaminooxyethylate,
 - 5 c) Rizinusöl, z.B. Rizinusöloxyethylate,
 - d) Alkanolamide, z. B. Kokosnussölalkanolamidoxyethylate
 - e) Fettsäuren, z. B. Ölsäureoxyethylate, Laurinsäureoxyethylate, Palmetinsäureoxyethylate
 - f) Fettsäurealkohole
 - 10 g) Lineare Alkoholoxyethylate, Nonylphenoloxyethylate, Octylphenoloxyethylate
- (2) hydrophile Polydimethylsiloxane
- a) mit wenigstens einer Carbonylendgruppe substituiertes Poly(dimethyl)siloxan, Poly(dimethylsiloxan)copolymere
 - 15 c) Poly(dimethylsiloxan)-b-Poly(propylenoxid)-b-poly(ethylenoxid)-copolymere
 - d) Polyquarternäre(dimethylsiloxan)-copolymere
- (3) Fettimidazoline
- 20 (4) Fettsäureester von
- a) Phosphaten
 - b) Sorbitanen
 - c) Glycerinverbindungen, z. B. Glycerylmonooleat, Glycerylidioleat, Glyceryltrioleat, Dilaurat
 - 25 e) Sulphobernsteinsäure
- (5) Quarternäre Verbindungen, z. B. quarternäres Ammoniumethosulfat.
- 30 Weitere geeignete nicht ionische, kationische, anionische oder amphotere Netzmittel sind insbesondere
- alkoxylierte C₄- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Diese können mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Als Netzmittel einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines der vorstehend genannten Alkylenoxide addiert enthalten. Hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer oder blockweiser Verteilung enthalten. Die nicht-
- 35
- 40 ionischen Netzmittel enthalten pro Mol Alkohol im allgemeinen 2 bis 50, vorzugs-

- weise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des bei der Herstellung verwendeten Alkoxylierungskatalysators, des Herstellungsverfahrens und der Aufarbeitung weisen die Alkoxylate eine breite oder enge Alkylenoxid-Homologenverteilung auf;
- 5 - Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenoethoxyate mit C₆- bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten;
 - Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten Sorbitanalkanoate, auch alkoxyliert;
 - 10 - N-Alkylglucamide, Fettsäurealkoxyate, Fettsäureaminalkoxyate, Fettsäureamidalkoxyate, Fettsäurealkanamidalkoxyate, alkoxyliert, Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid, Polyisobuten-Ethoxyate, Polyisobuten-Maleinsäureanhydrid-Derivate, gegebenenfalls alkoxylierte Monoglyceride, Glycerinmonostearate, Sorbitanester sowie Bisglyceride.

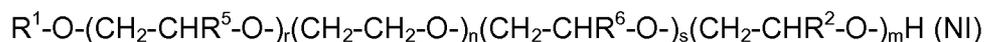
15

Besonders geeignete nichtionische Netzmittel sind Alkylalkoxyate oder Gemische von Alkylalkoxyaten, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 363, DE-A 102 43 361, DE-A 102 43 360, DE-A 102 43 365, DE-A 102 43 366, DE-A 102 43 362 oder in DE-A 43 25 237 beschrieben sind. Hierbei handelt es sich um Alkoxylierungsprodukte, die durch

20 Umsetzung von Alkanolen mit Alkylenoxiden in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren erhalten wurden oder um Gemische von Alkoxylierungsprodukten. Besonders geeignete Starteralkohole sind die sogenannten Guerbet-Alkohole, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol und Butyloktanol. Besonders bevorzugt ist Propylheptanol. Bevorzugte Alkylenoxide sind Propylenoxid und Ethylenoxid, wobei Alkylalkoxyate mit

25 direkter Anbindung eines bevorzugt kurzen Polypropylenoxidblocks an den Starteralkohol, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 365 beschrieben sind, insbesondere aufgrund ihres geringen Restalkoholgehalts und ihrer guten biologischen Abbaubarkeit bevorzugt sind.

- 30 Eine bevorzugte Klasse geeigneter nichtionischer Netzmittel sind die Alkoholalkoxyate der allgemeinen Formel (NI)



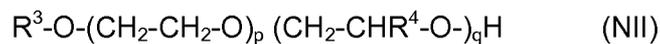
35 mit der Bedeutung

- R¹ mindestens einfach verzweigtes C₄₋₂₂-Alkyl oder -Alkylphenol,
- R² C₃₋₄-Alkyl
- R⁵ C₁₋₄-Alkyl
- 40 R⁶ Methyl oder Ethyl

- n mittlerer Wert von 1 bis 50
 m mittlerer Wert von 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 20
 r mittlerer Wert von 0 bis 50
 s mittlerer Wert von 0 bis 50,
 5 wobei m mindestens 0,5 ist, wenn R⁵ Methyl oder Ethyl ist oder r den Wert 0 hat.

Ferner kann es sich um ein Gemisch aus 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-% mindestens eines vorstehenden Alkoholalkoxylats und 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem R¹
 10 jedoch ein unverzweigter Alkylrest mit gleicher Kohlenstoffzahl ist, handeln.

Ferner kann es sich um Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (NII)



15

mit der Bedeutung

- R³ verzweigtes oder unverzweigtes C₄₋₂₂-Alkyl oder -Alkylphenol,
 R⁴ C₃₋₄-Alkyl
 20 p mittlerer Wert von 1 bis 50, vorzugsweise 4 bis 15
 q mittlerer Wert von 0,5 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 4, bevorzugter 0,5 bis 2

handeln.

25 Ferner kann es sich um ein Gemisch aus 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines verzweigten Alkoholalkoxylats (NII), wie es unmittelbar vorstehend beschrieben ist, und 5 bis 95 Gew.-% eines entsprechenden Alkoholalkoxylats, in dem anstelle eines verzweigten Alkylrestes jedoch ein unverzweigter Alkylrest vorliegt.

30 In den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NI) ist R² vorzugsweise Propyl, insbesondere n-Propyl.

Vorzugsweise weist in den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NII) n einen mittleren Wert von 4 bis 15, besonders bevorzugt 6 bis 12, insbesondere 7 bis 10 auf.

35

Bevorzugt weist m einen mittleren Wert von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 2, insbesondere 1 bis 2 auf.

Der Rest R^1 ist vorzugsweise C_{8-15} -, besonders bevorzugt C_{8-13} -, insbesondere C_{8-12} -Alkylrest, der mindestens einfach verzweigt ist. Es können auch mehrere Verzweigungen vorliegen.

- 5 R^5 ist vorzugsweise Methyl oder Ethyl, insbesondere Methyl.
 R^6 ist vorzugsweise Ethyl.

10 In den Gemischen liegen Verbindungen mit unverzweigten und mit verzweigten Alkoholresten R^1 vor. Dies ist beispielsweise der Fall bei Oxoalkoholen, die einen Anteil an linearen und einen Anteil an verzweigten Alkoholketten aufweisen. Beispielsweise weist ein $C_{13/15}$ -Oxoalkohol häufig etwa 60 Gew.-% vollständig linearer Alkoholketten, daneben aber auch etwa 40 Gew.-% α -Methyl-verzweigte und $C_{\geq 2}$ -verzweigte Alkoholketten auf.

- 15 In den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NII) ist R^3 vorzugsweise ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-15} -Alkylrest, besonders bevorzugt ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-13} -Alkylrest und insbesondere ein verzweigter oder unverzweigter C_{8-12} -Alkylrest. R^4 ist vorzugsweise Propyl, insbesondere n-Propyl. p weist vorzugsweise einen mittleren Wert von 4 bis 15, besonders bevorzugt einen mittleren Wert von 6 bis
20 12 und insbesondere einen mittleren Wert von 7 bis 10 auf. q weist vorzugsweise einen mittleren Wert von 0,5 bis 4, besonders bevorzugt 0,5 bis 2, insbesondere 1 bis 2 auf.

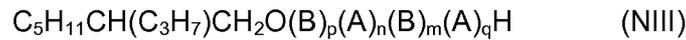
25 Entsprechend den Alkoholalkoxylaten der allgemeinen Formel (NI) können auch die Alkoholalkoxylate der allgemeinen Formel (NII) als Gemische mit unverzweigten und verzweigten Alkoholresten vorliegen.

Als den Alkoholalkoxylaten zugrunde liegende Alkoholkomponenten kommen nicht nur reine Alkanole in Betracht, sondern auch homologe Mischungen mit einem Bereich von Kohlenstoffatomen. Beispiele sind $C_{8/10}$ -Alkanole, $C_{10/12}$ -Alkanole, $C_{13/15}$ -Alkanole,
30 $C_{12/15}$ -Alkanole. Auch Gemische mehrerer Alkanole sind möglich.

Die vorstehenden erfindungsgemäßen Alkanolalkoxylate oder Gemische werden vorzugsweise hergestellt durch Umsetzung von Alkoholen der allgemeinen Formel R^1 -OH bzw. R^3 -OH oder Gemischen entsprechender verzweigter und unverzweigter Alkohole,
35 gegebenenfalls zuerst mit C_{3-6} -Alkylenoxid, sodann mit Ethylenoxid und nachfolgend gegebenenfalls mit C_{3-4} -Alkylenoxid und sodann mit einem entsprechenden C_{5-6} -Alkylenoxid. Die Alkoxylierungen werden dabei vorzugsweise in Gegenwart von Alkoxylierungskatalysatoren durchgeführt. Dabei werden insbesondere basische Katalysatoren wie Kaliumhydroxid eingesetzt. Durch spezielle Alkoxylierungskatalysatoren wie
40 modifizierte Bentonite oder Hydrotalcite, wie sie beispielsweise in WO 95/04024 be-

schrieben sind, kann die statistische Verteilung der Mengen der eingebauten Alkyleneoxide stark eingeeengt werden, so dass man „Narrow-Range“-Alkoxylate erhält.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich um Alkoxylat-Gemische, enthaltend Alkoxylate der allgemeinen Formel (NIII)



mit der Bedeutung

10

A Ethylenoxy

B jeweils unabhängig C₃₋₁₀-Alkylenoxy, vorzugsweise Propylenoxy, Butylenoxy, Pentylenoxy oder Gemische davon,

15

wobei Gruppen A und B in Form von Blöcken in der angegebenen Reihenfolge vorliegen,

p Zahl von 0 bis 10

20

n Zahl größer 0 bis 20,

m Zahl größer 0 bis 20

25

q Zahl größer 0 bis 10

p + n + m + q mindestens 1

wobei

30

70 bis 99 Gew.-% Alkoxylate A1, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung n-C₅H₁₁ hat, und

1 bis 30 Gew.-% Alkoxylate A2, in denen C₅H₁₁ die Bedeutung C₂H₅CH(CH₃)CH₂ und/oder CH₃CH(CH₃)CH₂CH₂ hat,

35

im Gemisch vorliegen.

In der allgemeinen Formel (NIII) bedeutet p eine Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 5, insbesondere 0 bis 3. Sofern Blöcke (B)_p vorliegen, ist p vorzugsweise eine Zahl von 0,1 bis 10, besonders bevorzugt 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3.

40

In der allgemeinen Formel (NIII) bedeutet n vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 0,25 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 7, m ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 2 bis 10, insbesondere 3 bis 6. B ist vorzugsweise Propylenoxy und/oder Butylenoxy, speziell Propylenoxy an beiden Positionen.

q ist vorzugsweise eine Zahl im Bereich von 1 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 3.

10 Die Summe $p + n + m + q$ ist mindestens 1, vorzugsweise 3 bis 25, besonders bevorzugt 5 bis 15, insbesondere 7 bis 13.

In den Alkoxylaten liegen vorzugsweise 3 oder 4 Alkylenoxidblöcke vor. Gemäß einer Ausführungsform liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Ethylenoxy-Einheiten, daran anschließend Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegen an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten, so dann Ethylenoxy-Einheiten, so dann Propylenoxy-Einheiten und abschließend Ethylenoxy-Einheiten vor. Anstelle der Propylenoxy-Einheiten können auch die anderen angegebenen Alkylenoxy-Einheiten vorliegen.

p, n, m und q bezeichnen dabei einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt für die Alkoxylate ergibt. Daher können p, n, m, q auch von ganzzahligen Werten abweichen. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxylierungsgrades erhalten, die in gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Alkoxylat-Gemische je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden.

30 Die Alkoxylat-Gemische werden durch Alkoxylierung der zugrunde liegenden Alkohole $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$ erhalten. Die Ausgangsalkohole können aus den einzelnen Komponenten gemischt werden, so dass sich das erfindungsgemäße Verhältnis ergibt. Sie können durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und nachfolgende Hydrierung hergestellt werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

Des Weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Des Weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

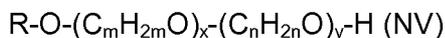
In der allgemeinen Formel (NIII) kann der Rest C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$, $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ haben. Es handelt sich bei den Alkoxy-

- 15
- 70 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 96 Gew.-% Alkoxyate A1 vorliegen, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $n-C_5H_{11}$ hat, und
 - 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.-% Alkoxyate A2, in denen C_5H_{11} die Bedeutung $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

Der Rest C_3H_7 hat vorzugsweise die Bedeutung $n-C_3H_7$.

20

Ferner kann es sich auch um blockförmige iso-Tridecanolalkoxyate der allgemeinen Formel (NV) handeln



25 in der

R einen iso-Tridecylrest bezeichnet,

m für die Zahl 2 und gleichzeitig n für die Zahl 3 oder 4 steht oder

m für die Zahl 3 oder 4 und gleichzeitig n für die Zahl 2 steht und

x und y unabhängig voneinander Zahlen von 1 bis 20 bedeuten,

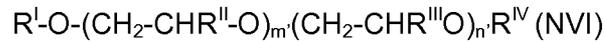
30 wobei im Fall $m = 2/n = 3$ oder 4 die Variable x größer oder gleich y ist.

Diese blockförmigen iso-Tridecanolalkoxyate sind beispielsweise in der DE 196 21 843 A1 beschrieben.

35 Eine andere geeignete Niotensidmittelklasse sind endgruppenverschlossene Alkoholalkoxyate, insbesondere von zuvor genannten Alkoholalkoxyaten. In einer besonderen Ausführungsform handelt es sich um die entsprechenden endgruppenverschlossenen Alkoholalkoxyate der Alkoholalkoxyate der allgemeinen Formeln (NI), (NII), (NIII) und (NV). Der Endgruppenverschluss kann beispielsweise mit Dialkylsulfat, C_{1-10} -Alkylhalogenide, C_{1-10} -Phenylhalogenide, vorzugsweise -chloride, -bromide, besonders

bevorzugt Cyclohexylchlorid, Cyclohexylbromid, Phenylchlorid oder Phenylbromid erfolgen.

5 Beispiele für endgruppenverschlossene Alkoxylate sind auch in der DE-OS 37 26 121 beschrieben, deren gesamte diesbezügliche Offenbarung in die vorliegende Erfindung durch Bezugnahme eingeschlossen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen diese Alkoholalkoxylate die allgemeine Struktur (NVI) auf,



10

auf, in der

R^I Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl,

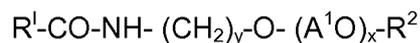
15 R^{II} und R^{III} gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

R^{IV} C_1 - C_{10} -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, oder Cyclohexyl- oder Phenyl-,

m' und n' gleich oder verschieden und größer oder gleich 0 sind, mit der Maßgabe, dass die Summe von m' und n' 3 bis 300 beträgt.

20 Eine andere Klasse nichtionischer Netzmittel sind Alkylpolyglucoside mit vorzugsweise 6 bis 22, besonders bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten im Allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

25 Weitere in Betracht kommende nichtionische Netzmittel sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxylate der allgemeinen Formel



30

in der

R^1 einen C_5 - bis C_{21} -Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,

R^2 eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet,

35 A^1 für C_2 - bis C_4 -Alkylen steht,

y die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und

x einen Wert von 1 bis 6 hat.

40 Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von *n*-Butyltriglykolamin der Formel $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_3-C_4H_9$ mit Dodecansäuremethylester

oder die Reaktionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel $H_2N-(CH_2-CH_2-O)_4-C_2H_5$ mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten C_8 - bis C_{18} -Fettsäuremethylestern.

- 5 Weiterhin eignen sich als nichtionische Netzmittel noch Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxypolyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.
- 10 Weiterhin eignen sich als nichtionische Netzmittel noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic[®]- und Tetronic[®]-Marken der BASF SE bzw. BASF Corp.). In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um Dreiblockcopolymere mit Polyethylen/Polypropylen/Polyethylen-Blöcken und einem Molekulargewicht von 4.000 bis 16.000, wobei der Gewichtsanteil der Polyethylenblöcke 55
- 15 bis 90 %, bezogen auf das Dreiblockcopolymer, beträgt. Besonders bevorzugt sind Dreiblockcopolymere mit einem Molekulargewicht von mehr als 8000 und einem Polyethylengehalt von 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Dreiblockcopolymer. Diese bevorzugten Dreiblockcopolymere sind insbesondere unter den Bezeichnungen Pluronic F127, Pluronic F108 und Pluronic F98, jeweils von der BASF Corp., kommerziell
- 20 erhältlich und in der WO 01/47472 A2 beschrieben, dessen gesamte diesbezügliche Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Erfindung eingeschlossen ist.

Darüber hinaus können bevorzugt auch einseitig oder zweiseitig verschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid verwendet werden.

- 25 Einen einseitigen Verschluss erreicht man beispielsweise dadurch, dass man als Ausgangsverbindung zur Umsetzung mit einem Alkylenoxid einen Alkohol, insbesondere einen C_{1-22} -Alkylalkohol, beispielsweise Methanol verwendet. Darüber hinaus kann man – beispielsweise den zweiseitigen Endgruppenverschluss – durch Umsetzung des freien Blockcopolymers mit Dialkylsulfat, C_{1-10} -Alkylhalogenide, C_{1-10} -Phenylhalogenide,
- 30 vorzugsweise -chloride, -bromide, besonders bevorzugt Cyclohexylchlorid, Cyclohexylbromid, Phenylchlorid oder Phenylbromid bewirken.

- Man kann zusätzlich einzelne nichtionische Netzmittel oder eine Kombination unterschiedlicher Niotenside einsetzen. Es können nichtionische Netzmittel aus nur einer
- 35 Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte C_4 - bis C_{22} -Alkohole. Alternativ kann man aber auch Netzmittelmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

Die Konzentration an nichtionischem Netzmittel in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung kann in Abhängigkeit der Laugereibedingungen, insbesondere in Abhängigkeit des zu laugenden Materials, variieren.

- 5 Geeignete anionische Netzmittel sind Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von gesättigten und/oder ungesättigten C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

- 10 Weitere geeignete anionische Netzmittel sind lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate („LAS“), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.

Dispergiermittel/Scale Inhibitoren

- 15 Darüber hinaus kann erfindungsgemäß zusätzlich mindestens ein Dispergiermittel, beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Salzen von Naphthalinsulfonsäuren, Kondensationsprodukten aus Naphthalinsulfonsäuren und Formaldehyd sowie Polycarboxylaten, verwendet werden. Entsprechende Dispergiermittel sind beispielsweise unter den Handelsnamen Tamol[®], Sokalan[®] und Necal[®] von der BASF SE
- 20 sowie unter dem Handelsnamen Solperse[®] von Lubrizol kommerziell erhältlich. Diese Dispergiermittel können gegebenenfalls auch als Scaleinhibitoren (Belagsverhinderer) wirken, da diese das sich im alkalischen Medium bildende Calciumcarbonat CaCO₃ dispergieren und so beispielsweise ein Verstopfen von Düsen oder eine Belagsbildung in Rohrleitungen verhindern. Unabhängig hiervon kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung
- 25 zusätzlich mindestens einen weiteren Scaleinhibitor enthalten. Geeignete Scaleinhibitoren sind beispielsweise in der WO 04/099092 beschrieben, welche (Meth)acrylsäurecopolymere beschreibt, die
- 30 (a) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-%, eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
- (b) 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 7 bis 15 Gew.-%, mindestens einer an das Grundgerüst gebundenen und/oder in das Grundgerüst eingebundenen (bzw. eingebundener) Einheit ausgewählt aus der
- 35 Gruppe, bestehend aus Isobuteneinheiten, Terelactoneinheiten und Isopropanoleinheiten und
- (c) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren umfassen,

wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem (Meth)acrylsäurecopolymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das (Meth)acrylsäurecopolymer bezogen sind.

- 5 Die gemäß WO 04/099092 vorgesehenen (Meth)acrylsäurecopolymere weisen vorzugsweise ein gewichtsmittleres Molekulargewicht des sulfongruppenhaltigen Polymers von 1.000 bis 20.000 g/mol auf und können vorzugsweise durch folgende Verfahrensschritte hergestellt werden:
- 10 (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure in Gegenwart von Isopropanol und gegebenenfalls Wasser, wobei ein Polymer I resultiert, und
(2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.
- 15 Als weitere geeignete Scaleinhibitoren sind beispielsweise zu nennen:
- Polycarbonsäurehalbamide, die durch Umsetzung von Anhydridgruppen enthaltenden Polymerisaten und Aminogruppen enthaltenden Verbindungen erhältlich sind (gemäß DE 195 48 318),
 - Vinylmilchsäure und/oder Isopropenylmilchsäure (gemäß DE 197 195 16),
 - 20 - Homopolymerisaten der Acrylsäure (gemäß US-A-3 756 257),
 - Copolymerisate aus Acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäure und Vinylmilchsäure und/oder Isopropenylmilchsäure,
 - Copolymerisate aus Styrol und Vinylmilchsäure,
 - Copolymerisate aus Maleinsäure und Acrylsäure,
 - 25 - Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfpolymerisate, erhältlich durch radikalisch initiierte Pfropfpolymerisation von
 - (I) mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren auf
 - (II) Polymerisaten einer Molmasse von 200 bis 5000 g/mol von monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden,
 - 30 (III) wobei man auf 100 Gewichtsteile der Pfropfgrundlage (II) 5 bis 2000 Gewichtsteile (I) einsetzt (DE 195 03 546),
 - gegebenenfalls hydrolysierte Polymaleinsäureanhydride und ihre Salze (gemäß US-A-3 810 834, GB-A-1 454 657 und EP-A-0 261 589),
 - Iminodisuccinate (gemäß DE 101 02 209),
 - 35 - Formulierungen, enthaltend Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und/oder Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA) (gemäß US 5,366,016),
 - Phosphonate,
 - Polyacrylate,

- Polyasparaginsäuren bzw. gemäß DE-A-44 34 463 modifizierte Polyasparaginsäuren,
- Polyasparaginsäureimide,
- Hydroxamsäure-, Hydroxamsäureether- und/oder Hydrazidgruppen enthaltende Polymere (gemäß DE 44 27 630),
- gegebenenfalls hydrolysierte Polymerisate des Maleinimids (gemäß DE 43 42 930),
- Naphtylaminpolycarboxylate (gemäß EP 0 538 969),
- Oxaalkanpolyphosphonsäuren (gemäß EP 330 075),
- Polyhydroxyalkan-amino-bis-methylenphosphonsäuren (gemäß DE 40 16 753) und
- oxidierte Polyglucosane (gemäß DE 43 30 339).

Besonders bevorzugte Dispersionsmittel sind Polyacrylsäure, beispielsweise die Sokalan[®] Typen der BASF SE sowie Polyasparaginsäuren, insbesondere β -Polyasparaginsäuren, mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 10000 g/mol. Bevorzugt als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind die in der EP 2 083 067 A1 angegebenen Acrylsäure-Homopolymere. Diese weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 50000, besonders bevorzugt 1500 bis 20000 auf. Als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen besonders geeignete Homopolymere der Acrylsäure sind die Sokalan[®] PA Marken der BASF SE.

Geeignete polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind auch Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451 508 und EP-A 396 303 beschrieben sind.

Bevorzugt als polymere carboxylgruppenhaltige Verbindungen sind weiter Copolymere, die als Monomer A) wenigstens eine ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäure oder ein Dicarbonsäureanhydrid oder ein Salz davon sowie wenigstens ein Comonomer B) einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt ist das Monomer A) ausgewählt unter C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren, Salzen von C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren, C₄-C₈-Dicarbonsäuren, Anhydriden von C₄-C₈-Dicarbonsäuren, Salzen von C₄-C₈-Dicarbonsäuren und Mischungen davon. Monomere A) in Salzform werden vorzugsweise in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere der Alkalimetallsalze, wie Kalium- und vor allem Natriumsalze oder der Ammoniumsalze, eingesetzt. Die Monomere A) können jeweils ganz oder teilweise in Anhydridform vorliegen. Selbstverständlich können auch Mischungen der Monomere A) eingesetzt werden.

Die Monomere (A) sind vorzugsweise ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Citra-

consäure, Citraconsäureanhydrid, Itaconsäure und Mischungen davon. Besonders bevorzugte Monomere (A) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid und Mischungen davon. Diese Copolymere enthalten vorzugsweise wenigstens ein Monomer A) in einer Menge von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Polymerisation eingesetzten Monomere, einpolymerisiert.

Korrosionsinhibitoren

Als Korrosionsinhibitoren wirken die z. B. in der WO 2008/071582 A1 angegebenen Mittel, z. B. Carbonsäuren. Diese können geradkettig oder verzweigt sein. Gemische verschiedener Carbonsäuren können besonders bevorzugt sein. Caprylsäure, Ethylhexansäure, Isononansäure und Isodecansäure sind besonders bevorzugte Carbonsäuren. Da Korrosionsschutzemulsionen häufig neutral bis schwach alkalisch sind, kann es vorteilhaft sein, die Carbonsäuren zumindest teilweise in neutralisierter Form, also als Salz zu verwenden. Zur Neutralisation eignen sich insbesondere Natrium- und/oder Kalilauge, ebenso wie Alkanolamine. Besonders bevorzugt ist dabei die Verwendung von Mono- und/oder Trialkanolaminen. Die Verwendung von Dialkanolaminen ist wegen der Gefahr der Bildung von Nitrosaminen weniger bevorzugt. Gleichwohl können auch Dialkanolamine allein oder zusammen mit Mono- und/oder Trialkanolaminen zur Neutralisation verwendet werden.

Geeignete Korrosionsinhibitoren sind insbesondere:

aliphatische Carbonsäureamide mit 14 bis 36 C-Atomen, beispielsweise Myristinsäureamid, Palmetinsäureamid und Oleinsäureamid; Alkenylsuccinamide mit 6 bis 36 C-Atomen, beispielsweise Octenylsuccinamid, Dodecenylysuccinamid; Mercatobenzothiazole.

Besonders bevorzugte Korrosionsinhibitoren sind Alkylenoxidprodukte mit aliphatischen Aminen besonders bevorzugt, insbesondere Triethanolamin und Ethylendiaminprodukte mit 2 bis 8 Mol-% Propylenoxid.

Komplexbildner

Komplexbildner sind Verbindungen, die Kationen binden. Typische Beispiele sind: EDTA (N,N,N',N'-Ethylendiamintetraessigsäure), NTA (N,N,N-Nitrilotriessigsäure), MGDA (2-Methyl-glycin-N,N-diessigsäure), GLDA (Glutaminsäurediacetat), ASDA (Asparaginsäurediacetat), IDS (Iminodisuccinat), HEIDA (Hydroxyethylimindiacetat), EDDS (Ethylendiamindisuccinat), Zitronensäure, Oxo-Dibernsteinsäure und Butantet-

racarbonsäure bzw. deren vollständig oder teilweise neutralisierte Alkali- oder Ammoniumsalze.

Sonstige Additive

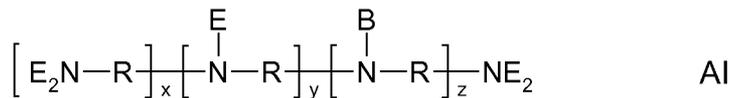
5

Besonders geeignete Additive sind Scaleinhibitoren für Silikate. Dabei handelt es sich bevorzugt um Alkoxilierungsprodukte von Aminen, besonders bevorzugt Alkylendiaminen, wie sie von der BASF Corp. Und der BASF SE unter dem Handelsnamen Tetronic® vertrieben werden. Als ganz besonders geeignet hat sich Tetronic® 90R4 der BASF Corp. erwiesen.

10

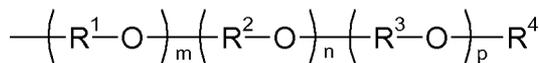
Weitere geeignete Additive sind beispielsweise Haftvermittler. Geeignete Haftvermittler sind beispielsweise die in der WO 2006/108856 A2 angegebenen amphiphilen wasserlöslichen alkoxylierten Polyalkylenimine der allgemeinen Formel AI

15



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 20 R gleiche oder verschiedene, lineare oder verzweigte C2-C6-Alkylreste;
- B eine Verzweigung;
- E eine Alkylenoxyeinheit der Formel



25

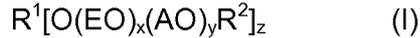
- R1 1,2-Propylen, 1,2-Butylen und/oder 1,2-Isobutylen;
- R2 Ethylen;
- R3 1,2-Propylen;
- R4 gleiche oder verschiedene Reste: Wasserstoff; C1-C4-Alkyl;

30 x, y, z jeweils eine Zahl von 2 bis 150, wobei die Summe x+y+z eine Zahl von Alkylenimineinheiten bedeutet, die einem mittleren Molekulargewicht Mw des Polyalkylenimins vor der Alkoxylierung von 300 bis 10 000 entspricht;

- m eine rationale Zahl von 0 bis 2;
- n eine rationale Zahl von 6 bis 18;

35 p eine rationale Zahl von 3 bis 12, wobei $0,8 \leq n/p \leq 1,0$ $(x+y+z)/2$ ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit, enthaltend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



5

mit den folgenden Bedeutungen:

- R¹ z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,
R² Wasserstoff oder einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,
10 EO Ethylenoxyrest,
AO Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen,
x Zahl von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 8,
y Zahl von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 4,
z Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3,

15

wobei die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist.

20 Bezüglich der erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten gilt das oben bezüglich der erfindungsgemäßen Verwendung Gesagte entsprechend.

Bevorzugt betrifft die vorliegende Erfindung die erfindungsgemäße Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit, wobei R¹ Butyl ist.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, insbesondere mit einer Diamantdrahtsäge. Hierzu gilt das zu dem *loose abrasive wafer cutting*-Verfahren und dem *fixed abrasive wafer cutting*-Verfahren Gesagte entsprechend.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schneiden von Wafern aus einem Gegenstand, insbesondere einem Block, Barren oder Zylinder aus einem halbleitenden Material, beispielsweise Silizium, GaAs, CdTe und Keramiken, insbesondere aus Siliziumblöcken, Siliziumbarren oder Siliziumzylindern mit einer Drahtsäge, wobei
35 der Gegenstand und/oder der Schnitt in dem Gegenstand mit einer erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit wie oben definiert gekühlt und/oder geschmiert wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch einen Wafer, insbesondere Siliziumwafer, herstellbar, insbesondere hergestellt, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren. Diese erfin-
40

5 dnungsgemäß hergestellten Wafer zeichnen sich aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens zu ihrer Herstellung dadurch aus, dass sie weniger Haarrisse als Wafer, hergestellt durch Verfahren des Standes der Technik, aufweisen. Daraus resultiert eine niedrigere Bruchgefahr. Des Weiteren weisen die Wafer aufgrund des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens eine gleichmäßigere Oberfläche mit weniger Riefen als Wafer hergestellt gemäß dem Stand der Technik, auf.

10 Die erfindungsgemäße Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit und das erfindungsgemäße Verfahren zum Schneiden eignet sich insbesondere für das Sägen von Barren, Blöcken oder Zylindern (Ingots) aus mono- oder polykristallinen Silizium-Einkristallen oder -Polykristallen, GaAs, CdTe und anderen Halbleitern und Keramiken.

15 Die erfindungsgemäße Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit kann bevorzugt als wasserfreie Formulierung ohne weitere Additive eingesetzt werden, und eignet sich daher hervorragend zur Wiederaufbereitung durch chemisch-technische Nassaufarbeitung, beispielsweise gemäß der WO 02/40407 A1 und der EP 1 390 184 A1.

20 **Beispiele:**

Allgemeine Herstellvorschrift für Polyether

25 In einem wasserfreien, trockenen 1l Druckreaktor werden jeweils 1 bis 2 mol des Starteralkohols vorgelegt und mit 0,2 Gew.-% (bezogen auf Endprodukt) KOH versetzt und mit Stickstoff gespült. Der geschlossene Reaktor wird dann über 30 min. auf 130 °C erwärmt, und es wird mit Stickstoff ein Überdruck von 1 bar eingestellt. Anschließend werden die in Tabelle 1 angegebenen molaren Mengen Propylenoxid bzw. Pentenoxid (im Folgenden PO bzw. PeO genannt) und Ethylenoxid (im Folgenden EO genannt) parallel (Random Fahrweise) oder nacheinander (Block Fahrweise) unter 30 Rühren zudosiert.

35 Bei der Blockfahrweise wird nach PO bzw. PeO Zugabe und Erreichen der Druckkonstanz vor der EO Zugabe mindestens 0,5 h bei 130°C gerührt und der Druck auf 1 bar eingestellt. Während der Reaktion wird der Behälter auf 130 °C thermostatisiert. Nach Erreichen der Druckkonstanz wird noch ca. 0,5 h nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird auf 80 °C abgekühlt, der Reaktor entspannt und mit Stickstoff gespült, die zur Neutralisation der KOH berechnete Menge Eisessig zugegeben und 0,5 h nachgerührt.

Die OH Zahl wird nach DIN 51562, der Restalkohol mittels Gaschromatographie und die Farbzahl APHA nach EN 1557 (bei 23°C) bestimmt.

Tabelle 1: Beispiele und Analytik

Produkt	Chem. Zusammensetzung	OH - Zahl	Rest-Alkohol [Gew.-%]	Farbzahl
C1	(3-Methyl-1-Butanol)+1,5 PO+5,0 EO, Block Fahrweise	161,3	0,15	50
C2	(2-Ethyl-hexanol)+1,0 PO+5,0 EO, Block Fahrweise	138,0	0,2	35
C3	(Methyl-diethylenglykol)+2,0 PO+6,0 EO, Block Fahrweise	120,7	0,25	40
C4	(1-Butylmonoglykol)+3,0 PO+2,5 EO, Random Fahrweise	140,4	< 0,1	20
C5	(1-Butyltriglykol)+3,0 PO	128,9	< 0,1	20
C6	Methanol + 3,0 PO	271,7	< 0,1	15
C7	Sanyo Histad TDM-100 (Sanyo Chemical Industries, Japan)	n. b.	n. b.	n. b.

5

Die Beispiele C1 bis C5 sind erfindungsgemäße Beispiele, die Beispiele C6 und C7 sind Vergleichsbeispiele; n. b. bedeutet nicht bestimmt;

Eigenschaften

10

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten C1 bis C5 sind in Tabelle 2 zusammen gefasst. Zum Vergleich werden 2 nicht erfindungsgemäße Beispiele aufgeführt (C6 und C7), die industriell als Schneidflüssigkeiten eingesetzt werden (Marktstandart). C7 enthält 80 Gew.-% Propylenglykol, 18 Gew.-% Wasser und 2 Gew.-% nicht näher spezifizierte bzw. analysierte Additive.

15

Folgende Eigenschaften wurden bestimmt:

Wasseraufnahme

20

Die Wasseraufnahme der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten wird nach ihrer Lagerung in einem CO₂-Inkubator des Typs Heraeus BBD 6220, bei 38 °C und 78 % relativer Luftfeuchtigkeit nach einer Zeit von 7 h bestimmt. Zur Lagerung wird jeweils 1 g Schneidflüssigkeit in Petrischalen eines inneren Durchmessers von 60 mm einge-

setzt. Es wird jeweils der Mittelwert einer Doppelbestimmung ermittelt. Die Wasseraufnahme wird jeweils in Gewichtsprozent Zunahme bezogen auf Einwaage angegeben.

Viskosität

5

Die Viskosität der Schneidflüssigkeiten wird bei 20 °C mit einer Brookfield LVDV-III Ultravorrichtung (Spindel V-73) bestimmt. Die Viskosität wird in mPas angegeben.

Kontaktwinkel

10

Der Kontaktwinkel der Schneidflüssigkeiten wird bei 25 °C eine Sekunde nach Tropfenaufgabe auf einer Stahlplatte aus V2A-Stahl, deren Oberfläche mit Wasser und Aceton gespült und anschließend an der Luft getrocknet wird, bestimmt. Zur Bestimmung wird ein videogestütztes Hochgeschwindigkeits-Kontaktwinkelmessgerät der Firma Dataphysics Instruments GmbH, Filderstadt eingesetzt. Die Einheit des Kontaktwinkels ist in Grad [°] angegeben.

15

Abrieb

20

Das Abriebverhalten wird auf einer Waage der Bezeichnung MDD2, Firma Hermann Reichert Maschinenbau, Heidenhof Backnang, bei einer Belastung von 300 N und einer Laufstrecke von 110 m in einer Minute an einem Edelstahlzylinder für Wälzlager der Bezeichnung Needle Bearing ZRO.12x18 bestimmt. Die Zylinder werden von der Firma: Timken Company, Canton/ Ohio/ USA bezogen. Es wird jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt und der Mittelwert der Gewichtsabnahme des Zylinders bestimmt. Die Gewichtsabnahme wird in mg angegeben.

25

Tabelle 2

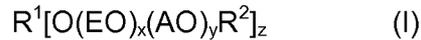
Produkt	H ₂ O-Aufnahme nach 7 h [Gew.-%]	Viskosität bei 20°C [mPas]	Kontaktwinkel [°]	Abrieb [mg]
C1	10,2	43	17	43
C2	9,7	89	23	42
C3	10,3	100	30	32
C4	9,6	39	15	28
C5	9,4	38	24	33
C6	20,5	12	8	72
C7	enthält an sich 18 Gew.-% Wasser	35	36	83

30

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel I

5



mit den folgenden Bedeutungen:

- 10 R^1 z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,
 R^2 Wasserstoff und/oder einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,
 EO Ethylenoxyrest,
 AO Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen,
 x Zahl von 1 bis 8, insbesondere 2 bis 8,
 15 y Zahl von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 4,
 z Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3,

zur Herstellung von Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten zum Abtragen von
 Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, mit redu-
 20 zierter Wasseraufnahme.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Formel I

25

R^1 z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere Butyl, bedeutet.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kon-
 taktwinkel der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten auf V2A-Stahl bei 25 °C nach
 einer Sekunde 10 bis 40°, bevorzugt 10 bis 35°, beträgt.

30

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
 die Viskosität der Kühl- und/oder Schmierflüssigkeiten bei 20 °C bevorzugt 15 bis
 120 mPas, besonders bevorzugt 20 bis 110 mPas, beträgt.

35

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
 der Wafer ein halbleitendes Material, insbesondere Silizium, enthält, insbesonde-
 re aus Silizium besteht.

40

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass
 die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit in einem *fixed abrasive wafer cutting*-
 Verfahren, insbesondere unter Verwendung einer Diamantdrahtsäge, eingesetzt
 wird.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühl- und/oder Schmiermittel einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist.
- 5
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühl- und/oder Schmiermittel nach dem Abtragen des Werkstoffs, insbesondere nach dem Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, zum Abtrennen des angefallenen Abriebs, aufgearbeitet und/oder recycelt wird.
- 10
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Abrieb weniger als 60 mg, gemessen als Gewichtsabnahme des verwendeten Edelstahlzylinders, gemessen auf einer Waage nach Reichert, beträgt.
- 15
10. Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit, enthaltend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



20 mit den folgenden Bedeutungen:

- R^1 z-wertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,
 R^2 Wasserstoff und/oder einwertiger Alkylrest mit 1 bis 10 C-Atomen,
 EO Ethylenoxyrest,
 25 AO Alkylenoxyrest mit 3 bis 10 C-Atomen,
 x Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4,
 y Zahl von 0,5 bis 6, insbesondere 1 bis 4,
 z Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3,

30 dadurch gekennzeichnet, dass die Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit einen Wassergehalt von weniger als 1 Gew.-% aufweist.

11. Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 Butyl ist.
- 35
12. Verwendung einer Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit nach Anspruch 10 oder 11, zum Abtragen von Werkstoff, insbesondere zum Sägen von Wafern mit einer Drahtsäge, insbesondere mit einer Diamantdrahtsäge.

40

13. Verfahren zum Schneiden von Wafern aus einem Gegenstand mit einer Drahtsäge, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand und/oder der Schnitt in dem Gegenstand mit einer Kühl- und/oder Schmierflüssigkeit wie in Anspruch 1 definiert oder gemäß Anspruch 10 oder 11 gekühlt und/oder geschmiert wird.
- 5
14. Wafer, insbesondere Siliziumwafer, herstellbar, insbesondere hergestellt, mit dem Verfahren gemäß Anspruch 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/051992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10M107/34 H01L21/304
ADD. C10N40/22

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)
C10M H01L

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	US 6 383 991 B1 (HASHIMOTO JIRO [JP] ET AL) 7 May 2002 (2002-05-07) cited in the application	1-5,7,8, 10-14
Y	column 9, lines 10-12; examples column 12, lines 60-61	1-14
X,P	----- WO 2012/016976 A1 (BASF SE [DE]; SEELMANN-EGGEBERT HANS-PETER [DE]; SENF ANDREAS [DE]; RO) 9 February 2012 (2012-02-09) claims; examples; tables 1,2 ----- -/--	1-14

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 2013	Date of mailing of the international search report 22/05/2013
-----------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

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 Kazemi, Pirjo
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/051992

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>DATABASE WPI Week 200352 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-546297 XP002680703, & JP 2003 082334 A (TOKYO TUNGSTEN KK) 19 March 2003 (2003-03-19) abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
X	<p>DE 102 43 363 A1 (BASF AG [DE]) 1 April 2004 (2004-04-01) cited in the application last sentence, paragraph 45; example 10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,10,12
X	<p>DE 102 43 360 A1 (BASF AG [DE]) 1 April 2004 (2004-04-01) cited in the application page 7, line 1; example 1 page 9; table 4.</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1,3,10, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2013/051992

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6383991	B1	07-05-2002	
		DE 19983092 B4	04-09-2008
		DE 19983092 T1	17-05-2001
		GB 2351294 A	27-12-2000
		US 6383991 B1	07-05-2002
		WO 9951711 A1	14-10-1999
WO 2012016976	A1	09-02-2012	
		AU 2011287623 A1	21-02-2013
		CA 2806936 A1	09-02-2012
		SG 187691 A1	28-03-2013
		WO 2012016976 A1	09-02-2012
JP 2003082334	A	19-03-2003	
		JP 4497767 B2	07-07-2010
		JP 2003082334 A	19-03-2003
DE 10243363	A1	01-04-2004	NONE
DE 10243360	A1	01-04-2004	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C10M107/34 H01L21/304
 ADD. C10N40/22

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C10M H01L

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	US 6 383 991 B1 (HASHIMOTO JIRO [JP] ET AL) 7. Mai 2002 (2002-05-07) in der Anmeldung erwähnt	1-5,7,8, 10-14
Y	Spalte 9, Zeilen 10-12; Beispiele Spalte 12, Zeilen 60-61	1-14
X,P	----- WO 2012/016976 A1 (BASF SE [DE]; SEELMANN-EGGEBERT HANS-PETER [DE]; SENF ANDREAS [DE]; RO) 9. Februar 2012 (2012-02-09) Ansprüche; Beispiele; Tabellen 1,2 ----- -/--	1-14

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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Mai 2013	22/05/2013

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 Kazemi, Pirjo
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 200352 Thomson Scientific, London, GB; AN 2003-546297 XP002680703, & JP 2003 082334 A (TOKYO TUNGSTEN KK) 19. März 2003 (2003-03-19) Zusammenfassung -----	1-14
X	DE 102 43 363 A1 (BASF AG [DE]) 1. April 2004 (2004-04-01) in der Anmeldung erwähnt letzte Satz, Absatz 45; Beispiel 10 -----	1,10,12
X	DE 102 43 360 A1 (BASF AG [DE]) 1. April 2004 (2004-04-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 1; Beispiel 1 Seite 9; Tabelle 4. -----	1,3,10, 12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/051992

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6383991	B1	07-05-2002	DE 19983092 B4 04-09-2008
			DE 19983092 T1 17-05-2001
			GB 2351294 A 27-12-2000
			US 6383991 B1 07-05-2002
			WO 9951711 A1 14-10-1999

WO 2012016976	A1	09-02-2012	AU 2011287623 A1 21-02-2013
			CA 2806936 A1 09-02-2012
			SG 187691 A1 28-03-2013
			WO 2012016976 A1 09-02-2012

JP 2003082334	A	19-03-2003	JP 4497767 B2 07-07-2010
			JP 2003082334 A 19-03-2003

DE 10243363	A1	01-04-2004	KEINE

DE 10243360	A1	01-04-2004	KEINE
