

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 323 819 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**02.07.2003 Patentblatt 2003/27**

(51) Int Cl.7: **C11D 3/02**, C11D 3/00,  
C11D 1/90, C11D 3/50,  
C11D 3/40

(21) Anmeldenummer: **01130812.9**

(22) Anmeldetag: **24.12.2001**

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

(71) Anmelder: **Cognis Iberia, S.L.**  
**08755 Castellbisbal, (Barcelona) (ES)**

(72) Erfinder:  
• **Bonastre Nuria, Gilabert**  
**08210 Barbera del Vall (ES)**

- **Sanchez, Agustin**  
**08921 Santa Coloma De Gramenet Barcelona**  
**(ES)**
- **Pi Subirana, Rafael**  
**08400 Granollers (Barcelona) (ES)**
- **Llosas Bigorra, Joaquim, Dr.**  
**08203 Sabadell (ES)**

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd, Dr.**  
**c/o Cognis Deutschland GmbH & Co.KG,**  
**CRT-IP,**  
**Postfach 13 01 64**  
**40551 Düsseldorf (DE)**

(54) **Wässrige oberflächenaktive Zubereitungen mit verminderter Oxidationskraft**

(57) Vorgeschlagen werden wässrige oberflächenaktive Zubereitungen mit verminderter Oxidationskraft, enthaltend

- (a) amphotere und/oder zwitterionische Tenside und
- (b) Thiosalze mit mindestens einer S-S-Bindung.

**EP 1 323 819 A1**

**Beschreibung****Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der oberflächenaktiven Stoffe und betrifft neue Zubereitungen mit Betainen oder Amphoacetaten und Stabilisatoren, ein Verfahren zur Verminderung der Oxidationskraft dieser Tenside, Mittel welche diese Tenside enthalten sowie die Verwendung der Stabilisatoren zur Verminderung der Oxidationskraft amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside.

**Stand der Technik**

**[0002]** Amphotere bzw. zwitterionische Tenside, speziell Stoffe, die unter der Bezeichnung "Betaine" bekannt sind, stellen wegen ihrer hohen Reinigungsleistung und vorzüglichen Hautverträglichkeit wichtige Bestandteile von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, vor allem von manuellen Geschirrspülmitteln dar. In den letzten Jahren haben sich in diesem Sektor u.a. zwei Trends ergeben: zum einen sind im Markt mittlerweile Betaine erhältlich, die trotz hoher Pastenkonzentration noch leicht fließfähig sind, was die Einarbeitung größerer Mengen dieser Tenside in die Endformulierung erleichtert, zum anderen besteht der Wunsch des Verbrauchers nach Mitteln, die einen tropischen Anstrich besitzen und beispielsweise nach Mango, Pfirsich oder Limette duften. Für die Herstellung solcher Produkte werden jedoch nicht nur spezielle Aroma-, sondern auch Farbstoffe benötigt, schließlich kann man ein Spülmittel, das nach Ananas duftet nicht grün einfärben. Das Zusammentreffen der beiden genannten Entwicklungen führt indes zu einem bislang nicht beobachteten Problem: werden die bekannten Betaine in hohen Konzentrationen zusammen mit neuen Farb- und Duftstoffen, speziell solchen, die über -S-S-Bindungen als Strukturelemente verfügen eingesetzt, kommt es zu Oxidationsprozessen, in deren Folge sich die Farbstoffe ganz oder teilweise zersetzen. So kann es vorkommen, dass ein grün eingefärbtes Spülmittel sich innerhalb von wenigen Tagen blau verfärbt oder ein gelbes Produkt auf einmal farblos wird. Es ist sofort klar, dass der Wunsch besteht, diese unerwünschten Effekte zu vermeiden.

**[0003]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue wässrige oberflächenaktive Zubereitungen auf Basis von amphoteren bzw. zwitterionischen Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind, d.h. sich auch in hohen Konzentrationen problemlos mit oxidationsempfindlichen Farb- und Duftstoffen einsetzen lassen.

**Beschreibung der Erfindung**

**[0004]** Gegenstand der Erfindung sind neue wässrige oberflächenaktive Zubereitungen mit verminderter Oxidationskraft, enthaltend

- (a) amphotere und/oder zwitterionische Tenside und
- (b) Thiosalze mit mindestens einer S-S-Bindung.

**[0005]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass der Zusatz von Thiosalzen, die wenigstens eine S-S-Bindung aufweisen, speziell Thiosulfaten die Oxidationskraft von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden so weit herabsetzt, dass sie sich nunmehr auch in hohen Konzentrationen problemlos mit Farb- und Parfümstoffen, speziell auch solchen, die S-S-Bindungen aufweisen, verwenden lassen, ohne dass es zu unerwünschten Oxidationsreaktionen kommt.

**Amphothere bzw. zwitterionische Tenside**

**[0006]** Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside, die die Komponente (a) bilden, sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (I) folgen,



in der R<sup>1</sup> für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q<sub>1</sub> für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, C<sub>12/14</sub>-Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, C<sub>16/18</sub>-Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

[0007] Weiterhin kommen als Komponente (a) auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R<sup>4</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sup>6</sup> für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q<sub>2</sub> für Zahlen von 1 bis 6, q<sub>3</sub> für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N,N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von C<sub>8/18</sub>-Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

[0008] Weiterhin kommen als Komponente (a) auch Imidazoliumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum C<sub>12/14</sub>-Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

[0009] Die amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside können in Form von wässrigen Pasten mit Feststoff- bzw. Wassergehalten im Bereich von 45 bis 55 Gew.-% vorliegen, wobei der Aktivsubstanzgehalt in der Regel 35 bis 40 Gew.-% beträgt und der pH-Wert sowohl im alkalischen als auch sauren Bereich liegen kann. Entsprechende Produkte sind beispielsweise unter der Bezeichnung Dehyton® PK von der Cognis Deutschland GmbH oder Tegobetain® von der Th.Goldschmidt AG im Handel.

#### Oxidationsinhibitoren

[0010] Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, dass nur ausgewählte Reduktionsmittel geeignet sind, die Oxidationskraft der amphoteren bzw. zwitterionischen Verbindungen herabzusetzen; so erweisen sich beispielsweise Sulfite oder Borhydride als beinahe wirkungslos. Im Sinne der Erfindung kommen als Komponente (b) vorzugsweise Alkali- und/oder Erdalkalithiosulfate und speziell Natriumthiosulfat in Frage. Alternativ können Dithionate, Trithionate, Tetra-thionate oder Polythionate eingesetzt werden. Die Zubereitungen können die Komponenten (a) und (b) im Gewichts-verhältnis 99 : 1 bis 99,99 : 0,01 enthalten.

#### Verfahren

[0011] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Oxidationskraft von amphoteren und/oder zwitterionischen Tensiden, welches sich dadurch auszeichnet, dass man ihnen 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Thiosalzes mit mindestens einer S-S-Bindung, vorzugsweise eines Thiosulfats und insbesondere Natriumthiosulfat zusetzt.

Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

**[0012]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, speziell manuelle Geschirrspülmittel, enthaltend oberflächenaktive Verbindungen, Farbstoffe und Parfümöle, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie amphotere und/oder zwitterionische Tenside enthalten, deren Oxidationskraft durch Zusatz von Thiosalzen mit mindestens einer S-S-Bindung vermindert worden ist. Vorzugsweise enthalten diese Mittel die amphoteren und/oder zwitterionischen Tenside in Mengen von 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15 Gew.-%, wobei sich die Mengenangaben auf die Menge tensidischer Aktivsubstanz in den amphoteren bzw. zwitterionischen Tensidzubereitungen beziehen. Vorzugsweise enthalten diese Mittel ferner solche Farbstoffe, die mindestens eine S-S-Bindung als Strukturelement aufweisen. Die Stoffe können in Mengen von 0,001 bis 0,005 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - zugegen sein.

**[0013]** Die Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel können ferner weitere typische Hilfs- und Inhaltsstoffe enthalten. In erster Linie wird es sich dabei um weitere anionische, nichtionische oder kationische Tenside handeln.

**[0014]** Typische Beispiele für anionische Co-Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate,  $\alpha$ -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylamino-säuren wie beispielsweise Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Seifen sowie deren Gemische eingesetzt.

**[0015]** Typische Beispiele für nichtionische Co-Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether, alkoxylierte Fettsäureniedrigalkylester oder Alkyloligoglucoside eingesetzt.

**[0016]** Typische Beispiele für kationische Co-Tenside sind schließlich Tetraalkylammoniumverbindungen oder Esterquats. Die Co-Tenside können - einzeln oder in Summe - in den Endformulierungen in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 15 bis 30 Gew.-% enthalten sein.

Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0017]** Der Zusatz der Thiosalze führt dazu, dass die amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside auch in hohen Konzentrationen mit oxidationsempfindlichen Farb- und Duftstoffen kompatibel sind. Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Thiosalzen mit mindestens einer S-S-Bindung als Mittel zur Verminderung der Oxidationskraft von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden. Die Einsatzmenge kann wie schon erläutert 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Tenside - betragen.

Beispiele

**[0018] Beispiele 1 und 2, Vergleichsbeispiele V1 bis V4.** Zur Überprüfung der reduktiven Eigenschaften wurden 20 Gew.-%ige wässrige Lösungen verschiedener Betaine hergestellt und gegebenenfalls mit jeweils 0,5 Gew.-% - bezogen auf den Betaingehalt - zweier Reduktoren versetzt. Den Zubereitungen wurde ferner 0,0025 Gew.-% Farbstoff (Basacid-Gelb-099-flüssig, BASF) zugegeben, welcher zu einer intensiv gelben Färbung führte. Anschließend wurden die verschiedenen Mischungen in eine Lichtkammer gegeben, in der sie über einen Zeitraum von 72 h bei 20 °C dem weißen Licht einer Quecksilberdampflampe ausgesetzt wurden. Anschließend wurde die Farbqualität subjektiv beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Beispiele 1 und 2 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1q bis V4 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1

| Farbqualität |                      |          |         |
|--------------|----------------------|----------|---------|
| Bsp.         | Betain               | Reduktor | Farbe   |
| V1           | Cocamidopropylbetain | ohne     | farblos |

Tabelle 1 (fortgesetzt)

| Farbqualität |                           |                   |               |
|--------------|---------------------------|-------------------|---------------|
| Bsp.         | Betain                    | Reduktor          | Farbe         |
| V2           | Cocamidopropylbetain      | Natriumborhydrid  | farblos       |
| 1            | Cocamido propylbetain     | Natriumthiosulfat | intensiv gelb |
| V3           | Cocoyldimethylaminobetain | ohne              | farblos       |
| V4           | Cocoyldimethylaminobetain | Natriumborhydrid  | farblos       |
| 2            | Cocoyldimethylaminobetain | Natriumthiosulfat | intensiv gelb |

**[0019]** Man erkennt, dass der Einsatz von Natriumborhydrid gegenüber dem Blindversuch zu keiner Verbesserung führt, während der Zusatz von Natriumthiosulfat wirksam verhindert, dass der gelbe Farbstoff oxidiert und damit zerstört wird.

### Patentansprüche

1. Wässrige oberflächenaktive Zubereitungen mit verminderter Oxidationskraft, enthaltend

- (a) amphotere und/oder zwitterionische Tenside und
- (b) Thiosalze mit mindestens einer S-S-Bindung.

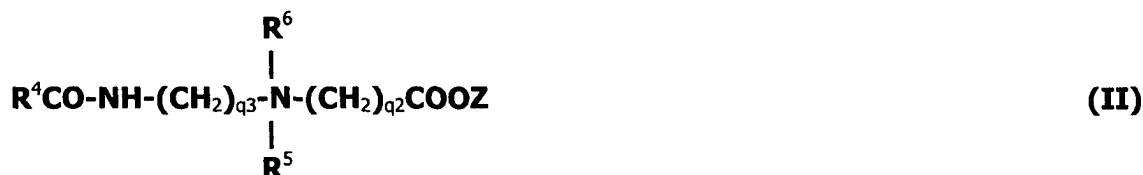
2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente

- (a) Alkylbetaine enthalten, die der Formel (I) folgen,



in der R<sup>1</sup> für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q<sub>1</sub> für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (a) Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen enthalten, die der Formel (II) folgen,



in der R<sup>4</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R<sup>6</sup> für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q<sub>2</sub> für Zahlen von 1 bis 6, q<sub>3</sub> für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Kompo-

nente (a) Imidazoliniumbetaine enthalten.

5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Komponente (b) Alkali- und/oder Erdalkalithiosulfate enthalten.

6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 99,99 : 0,01 enthalten.

7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie einen Wassergehalt von 45 bis 55 Gew.-% aufweisen.

8. Verfahren zur Verminderung der Oxidationskraft von amphoteren und/oder zwitterionischen Tensiden, **dadurch gekennzeichnet, dass** man ihnen 0,01 bis 1 Gew.-% mindestens eines Thiosalzes mit mindestens einer S-S-Bindung zusetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** man als Thiosalz Natriumthiosulfat einsetzt.

10. Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend oberflächenaktive Verbindungen, Farbstoffe und Parfümöle, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie amphotere und/oder zwitterionische Tenside enthalten, deren Oxidationskraft durch Zusatz von Thiosalzen mit mindestens einer S-S-Bindung vermindert worden ist.

11. Mittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie die amphoteren und/oder zwitterionischen Tenside in Mengen von 5 bis 20 Gew.-% enthalten.

12. Mittel nach den Ansprüchen 10 und/oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Mittel Farbstoffe enthalten, die mindestens eine S-S-Bindung als Strukturelement aufweisen.

13. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich um manuelle Geschirrspülmittel handelt.

14. Verwendung von Thiosalzen mit mindestens einer S-S-Bindung als Mittel zur Verminderung der Oxidationskraft von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden.

15. Verwendung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** man die Thiosalze in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% - bezogen auf die Tenside - einsetzt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 13 0812

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                    | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                             | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                 | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)                  |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | WO 93 09215 A (PROCTER & GAMBLE)<br>13. Mai 1993 (1993-05-13)<br>* Seite 2, Absatz 4 - Seite 5, Absatz 1 *<br>* Seite 7, Absatz 2; Beispiele 1,3,5,6 *<br>* Seite 13, Absatz 3; Ansprüche 1-6,9 *                                                                                               | 1-3,10,<br>11                                                                                                                                                                                                                                                     | C11D3/02<br>C11D3/00<br>C11D1/90<br>C11D3/50<br>C11D3/40 |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | WO 01 21746 A (PROCTER & GAMBLE (US))<br>29. März 2001 (2001-03-29)<br>* Seite 2, Zeile 4 - Seite 3, Zeile 4 *<br>* Seite 8, Zeile 11 - Zeile 34 *<br>* Seite 20, Zeile 7 - Zeile 17 *<br>* Seite 56, Zeile 18 - Zeile 34 *<br>* Seite 57, Zeile 7 - Zeile 24; Ansprüche 1,7; Beispiele 11,12 * | 1,5,10,<br>11                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                          |
| X                                                                                                                                                                                                                                            | US 4 268 406 A (O'BRIEN THOMAS P ET AL)<br>19. Mai 1981 (1981-05-19)<br>* Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 9 *<br>* Spalte 4, Zeile 64 - Spalte 6, Zeile 57 *<br>* Spalte 8, Zeile 38 - Zeile 45; Ansprüche 1,3; Beispiele B,D *                                                                       | 1-3,5,7,<br>10                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | US 4 077 911 A (OKUMURA TAKEO ET AL)<br>7. März 1978 (1978-03-07)<br>* Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 19 *<br>* Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 47 *<br>* Spalte 3, Zeile 38 - Zeile 45 *<br>* Anspruch 1; Tabellen 1,2 *                                                                                | 1                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                            | US 5 610 127 A (ERILLI RITA ET AL)<br>11. März 1997 (1997-03-11)<br>* Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 56 *<br>* Spalte 5, Zeile 35 - Spalte 7, Zeile 3;<br>Ansprüche 1,6; Beispiel 1 *                                                                                                               | 1                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                          |
|                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.7)                  |
|                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                   | C11D                                                     |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                          |
| Recherchenort                                                                                                                                                                                                                                | Abschlußdatum der Recherche                                                                                                                                                                                                                                                                     | Prüfer                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                          |
| MÜNCHEN                                                                                                                                                                                                                                      | 10. Juni 2002                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Giese, H-H                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                          |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument |                                                          |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                                                                                                                                                                                               |                                                          |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 13 0812

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                      | Betrifft<br>Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.7) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 5 972 867 A (ARVANITIDOU EVANGELIA ET AL) 26. Oktober 1999 (1999-10-26)<br>* Spalte 2, Zeile 14 - Zeile 29 *<br>* Spalte 5, Zeile 43 - Zeile 44; Anspruch 1 *         | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 5 490 944 A (SUAZON LAMBERTA B) 13. Februar 1996 (1996-02-13)<br>* Spalte 2, Zeile 9 - Zeile 11 *<br>* Spalte 2, Zeile 59 - Zeile 65; Ansprüche 1,12-16; Beispiel 2 * | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | US 5 929 009 A (GAMBOGI JOAN) 27. Juli 1999 (1999-07-27)<br>* Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 37 *<br>* Spalte 5, Zeile 43 - Spalte 6, Zeile 6; Ansprüche 1,2 *                | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                            |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.7)    |
| Recherchenort<br><b>MÜNCHEN</b>                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                          | Abschlußdatum der Recherche<br><b>10. Juni 2002</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Prüfer<br><b>Giese, H-H</b>                |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                          | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                            |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 01 13 0812

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-06-2002

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9309215 A                                        | 13-05-1993                    | AU 3124993 A                      | 07-06-1993                    |
|                                                     |                               | CA 2122986 A1                     | 13-05-1993                    |
|                                                     |                               | JP 3215111 B2                     | 02-10-2001                    |
|                                                     |                               | JP 7500862 T                      | 26-01-1995                    |
|                                                     |                               | MX 9206395 A1                     | 29-10-1993                    |
|                                                     |                               | PT 101012 A ,B                    | 31-01-1994                    |
|                                                     |                               | WO 9309215 A1                     | 13-05-1993                    |
|                                                     |                               | US 5518644 A                      | 21-05-1996                    |
| WO 0121746 A                                        | 29-03-2001                    | AU 7592800 A                      | 24-04-2001                    |
|                                                     |                               | WO 0121746 A1                     | 29-03-2001                    |
| US 4268406 A                                        | 19-05-1981                    | CA 1143624 A1                     | 29-03-1983                    |
|                                                     |                               | DE 3171169 D1                     | 08-08-1985                    |
|                                                     |                               | EP 0034393 A1                     | 26-08-1981                    |
|                                                     |                               | JP 56159298 A                     | 08-12-1981                    |
| US 4077911 A                                        | 07-03-1978                    | JP 1238066 C                      | 31-10-1984                    |
|                                                     |                               | JP 50155505 A                     | 15-12-1975                    |
|                                                     |                               | JP 54038605 B                     | 22-11-1979                    |
|                                                     |                               | DE 2524785 A1                     | 02-01-1976                    |
|                                                     |                               | GB 1467544 A                      | 16-03-1977                    |
| US 5610127 A                                        | 11-03-1997                    | US 5389304 A                      | 14-02-1995                    |
|                                                     |                               | AT 154631 T                       | 15-07-1997                    |
|                                                     |                               | AU 678007 B2                      | 15-05-1997                    |
|                                                     |                               | AU 6591994 A                      | 19-01-1995                    |
|                                                     |                               | CA 2127348 A1                     | 10-01-1995                    |
|                                                     |                               | DE 69403868 D1                    | 24-07-1997                    |
|                                                     |                               | EP 0638638 A1                     | 15-02-1995                    |
|                                                     |                               | GR 94100341 A                     | 31-10-1995                    |
|                                                     |                               | MX 9404819 A1                     | 31-01-1995                    |
|                                                     |                               | NZ 260847 A                       | 28-10-1996                    |
|                                                     |                               | PT 101540 A ,B                    | 04-05-1995                    |
|                                                     |                               | ZA 9404973 A                      | 08-01-1996                    |
|                                                     |                               | AT 167893 T                       | 15-07-1998                    |
|                                                     |                               | AU 663187 B2                      | 28-09-1995                    |
|                                                     |                               | AU 3985193 A                      | 09-12-1993                    |
|                                                     |                               | BR 9302147 A                      | 14-12-1993                    |
|                                                     |                               | CA 2097580 A1                     | 04-12-1993                    |
|                                                     |                               | DE 69319385 D1                    | 06-08-1998                    |
|                                                     |                               | DE 69319385 T2                    | 11-03-1999                    |
|                                                     |                               | DK 573341 T3                      | 12-04-1999                    |
|                                                     |                               | EP 0573341 A2                     | 08-12-1993                    |
|                                                     |                               | HU 64385 A2                       | 28-12-1993                    |
|                                                     |                               | IL 105789 A                       | 23-07-1996                    |

EPO FORM P0461

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

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

EP 01 13 0812

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-06-2002

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5610127      A                                   |                               | JP      6049483 A                 | 22-02-1994                    |
|                                                     |                               | MX      9303103 A1                | 31-01-1995                    |
|                                                     |                               | NZ      247675 A                  | 26-10-1994                    |
|                                                     |                               | PL      299165 A1                 | 10-01-1994                    |
|                                                     |                               | RU      2095402 C1                | 10-11-1997                    |
|                                                     |                               | TR      27051 A                   | 11-10-1994                    |
|                                                     |                               | US      5284603 A                 | 08-02-1994                    |
|                                                     |                               | US      5417891 A                 | 23-05-1995                    |
|                                                     |                               | US      5387375 A                 | 07-02-1995                    |
|                                                     |                               | US      5385696 A                 | 31-01-1995                    |
|                                                     |                               | US      5389305 A                 | 14-02-1995                    |
|                                                     |                               | US      5556577 A                 | 17-09-1996                    |
| US 5972867      A                                   | 26-10-1999                    | AU      2161100 A                 | 19-06-2000                    |
|                                                     |                               | EP      1135453 A1                | 26-09-2001                    |
|                                                     |                               | WO      0032725 A1                | 08-06-2000                    |
|                                                     |                               | US      6147044 A                 | 14-11-2000                    |
|                                                     |                               | US      6214783 B1                | 10-04-2001                    |
|                                                     |                               | US      6387860 B1                | 14-05-2002                    |
| US 5490944      A                                   | 13-02-1996                    | CA      2118368 A1                | 12-02-1996                    |
| US 5929009      A                                   | 27-07-1999                    | KEINE                             |                               |

EPO FORM P0461

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