


  
**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
   
 Internationales Büro
   
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
   
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C01B 17/66</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/24357</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Mai 1999 (20.05.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/07036</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1998 (04.11.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 49 343.2 7. November 1997 (07.11.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): PEROXID-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3, D-82049 Pullach (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHME, Roland [DE/DE]; Waldstrasse 6, D-12527 Berlin (DE). ZEISS, Werner [DE/DE]; Am Anger 2A, D-82547 Eurasburg (DE). HARTMANN, Christoph [DE/DE]; Am Forstanger 3, D-82041 Oberhaching (DE). SEBB, Werner [DE/DE]; Steiner Ring 41, D-82538 Geretsried (DE).</p> <p>(74) Anwälte: WEICKMANN, H. usw.; Kopernikusstrasse 9, D-81679 München (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: REDUCING AND DECOLORIZING AGENT</p> <p>(54) Bezeichnung: REDUKTIONS- UND ENTFÄRBEMITTEL</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An inventive granular, flowable composition containing sodium dithionite can be obtained by mixing a powdery sodium dithionite with a liquefiable, stabilizing suspension agent or with a highly concentrated solution of such a suspension agent. In order to produce such a composition, powdery sodium dithionite is mixed with a liquefied or dissolved stabilizing suspension agent and the obtained product is dried if necessary. An inventive reducing or decolorizing agent contains a granular, flowable composition as described above.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Eine erfindungsgemäße körnige, rieselfähige Zusammensetzung, enthaltend Natriumdithionit, ist erhältlich durch Vermischen von pulverförmigem Natriumdithionit mit einem verflüssigbaren, stabilisierenden Stellmittel oder einer hochkonzentrierten Lösung eines solchen. Zur Herstellung einer solchen Zusammensetzung vermischt man pulverförmiges Natriumdithionit mit einem verflüssigten oder gelösten stabilisierenden Stellmittel und trocknet das erhaltene Produkt gegebenenfalls. Ein erfindungsgemäßes Reduktions- bzw. Entfärbemittel enthält eine körnige, rieselfähige Zusammensetzung wie oben beschrieben.</p>		

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Reduktions- und Entfärbemittel

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft körnige, rieselfähige Zusammensetzungen  
5 von Natriumdithionit, Verfahren zur Herstellung solcher  
Zusammensetzungen, deren Verwendung als Reduktions- und Entfärbemittel  
und diese Mittel selbst.

Natriumdithionit ist ein wichtiges Reduktionsmittel in der Färberei,  
10 insbesondere in der Küpenfärberei. Es dient in großem Umfang zum  
Entfärben von Textilien, zum Bleichen von Wolle, Seide, Holzschliff,  
holzartigen Papierstoffen, Celluloseprodukten in Recyclingprozessen,  
Zuckern, Säften, Sirup, Gelatine, Speiseölen, Stärke, Melasse und Seifen.  
Es wird auch zum Entfernen von Sauerstoff aus Kesselspeisewasser  
15 eingesetzt.

Der großen Verwendungsvielfalt und hervorragender Reduktionskraft stehen  
aber auch schwerwiegende anwendungstechnische Nachteile gegenüber:  
Der Dithionitstaub reizt sehr stark die Schleimhäute, Augen, Bindehäute und  
20 Atmungsorgane und kann bei Allergikern und Asthmatikern zu  
schwerwiegenden gesundheitlichen Folgen führen.

Schon bei Zutritt von Feuchtigkeit (Luftfeuchtigkeit kann genügen) zersetzt  
sich Dithionit unter Schwefeldioxidbildung; dies stellt eine weitere  
25 Belästigung bzw. Gesundheitsgefährdung dar. Aufgrund der sich mit  
fortschreitender Erwärmung selbst beschleunigenden Reaktion mit wenig  
Wasser kann oberhalb 90°C heftige Zersetzung, ja sogar Brandgefahr  
entstehen.

30 Als Arbeitsschutzregeln beim Umgang mit Dithioniten sind daher  
Staubvermeidung, Staubschutz von Haut, Atmungsorganen und Augen und  
das Vermeiden von Feuchtigkeitszutritt zum Produkt streng zu beachten.

Nur beim Eintragen von wenig Dithionit in viel Wasser, was der normalen Anleitung zum Gebrauch entspricht, besteht keine Gefahr durch Zersetzung. Entstehende Reduktionslösungen sind jedoch alsbald zu verbrauchen, da ihr Gebrauchswert durch Zersetzung und Luftsauerstoff-Einwirkung rasch nachlässt.

Besonders bei Produkten für den Haushaltsgebrauch, z.B. bei Textilentfärbem, stellen die genannten Eigenschaften des Natriumdithionits ernsthafte Probleme dar, die nur durch sorgfältige Beachtung der meist sehr ausführlichen Gebrauchsanweisungen gemildert werden können. Jedoch ist die Verwendung von Natriumdithionit auch im gewerblichen Bereich aus oben genannten Gründen problembehaftet.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die gesundheitsgefährdende Staubentwicklung des Natriumdithionits zu vermindern und ein Produkt mit besserer Handhabbarkeit und geringerer Feuchtigkeitsempfindlichkeit bereitzustellen und gleichzeitig die Stabilität in Lösung und die Selektivität gegenüber überreduzierbaren Farbstoffen zu verbessern.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein körnige, rieselfähige Zusammensetzung, enthaltend Natriumdithionit, welche erhältlich ist durch Vermischen von pulverförmigem Natriumdithionit mit einem verflüssigbaren, stabilisierenden Stellmittel oder einer hochkonzentrierten Lösung eines solchen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist aufgrund der "Umhüllung" oder "Verklumpung" der Dithionitpulverteilchen mit dem Stellmittel eine vergrößerte, rieselfähige und nichtstaubende Kornstruktur auf, welche auch zu einer geringeren Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gegenüber Feuchtigkeit, im Vergleich mit Natriumdithionitpulver führt.

Als stabilisierende Stellmittel sind prinzipiell Substanzen geeignet, die den Effekt der Kornvergrößerung bewirken, aber selbst keinen negativen Einfluss auf die Eigenschaften von Natriumdithionit haben.

5 Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Stellmittel ein oder mehrere Polyalkylenoxide, ein oder mehrere Kohlehydrate, oder aber eine Mischung solcher Substanzen.

10 Die bevorzugten Polyalkylenoxide sind im Temperaturbereich bis 75°C durch Schmelzen verflüssigbar und somit leicht mit dem Natriumdithionit-Pulver mischbar, was zu einer Art Umhüllung der Pulverkörnchen von Dithionit führt.

15 Besonders bevorzugte Polyalkylenoxide sind Polymere von Ethylenoxid (insbesondere im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 3500) oder des Propylenoxids (insbesondere im Molekulargewichtsbereich 250 bis 3000), Mischungen beider Polyether oder Mischpolymerisate dieser Komponenten (wie z.B. Pluronics).

20 Je nach dem angewandten Polymerisationsverfahren bei der Herstellung dieser Polymeren können die Kettenenden der Polymermoleküle - bedingt durch die Startkomponenten - OH-Gruppen tragen, verethert oder verestert sein. Besonders bevorzugt sind daher als Stellmittel Polyalkylenoxide, welche an den Kettenenden mit Ether-, Ester-, Alkyl- oder Hydroxyalkylaminogruppen endverschlossen sind.

25 Gut geeignet für die erfindungsgemäße Zusammensetzung sind z.B. die Polyethylenoxid-methylether oder -dimethylether (insbesondere im Molekulargewichtsbereich 250 bis 4000). Die Natur der Polymerkettenenden ist aber für die erfindungsgemäße Zusammensetzung ohne einschränkende oder bestimmende Wirkung und kann beliebig gewählt werden, im  
30 Normalfall werden die handelsüblichen, weitgehend wasserlöslichen Formen mit OH-Gruppen bevorzugt eingesetzt.

Als im Rahmen der Erfindung besonders gut einsetzbare Kohlehydrate haben sich lösliche Stärke, Amylopektin, Saccharose, Maltose, Lactose, Invertzucker, Aldohehexosen, Kethexosen, Aldopentosen, Glucosesirup, Stärkesirup, Melasse, jeweils alleine oder in Kombination oder/und die aus  
5 den genannten Kohlehydraten durch Alkali- oder Wärmeeinwirkung erhältlichen Abbauprodukte erwiesen.

Im Gemisch mit den Polyalkylenoxiden oder auch als alleinige konditionierende Stellmittel wird mit den Kohlehydraten ebenfalls eine  
10 Staubbinding aufgrund von Benetzungs-, Umhüllungs- und Kornvergrößerungseffekten erzielt. Als willkommene Nebenwirkung wird durch reduzierende Kohlehydrate die Dithionitreduktionswirkung im Sinne einer Kapazitätsverbesserung unterstützt und der Sauerstoffeinfluss auf die Reduktionskomponente in alkalischer Lösung vermindert.

15

Die Kohlehydrate werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung als hochkonzentrierte Lösungen als staubbinder und kornkonditionierender Bestandteil eingesetzt. Das erhaltene Produkt muss dann gegebenenfalls noch getrocknet werden.

20

Sowohl die kornumhüllenden Polyalkylenoxide als auch die Kohlehydrate führen zu einer bedeutenden Verbesserung der Hautfreundlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung im Vergleich zu Natriumdithionit-Pulver, was besonders bei den für Haushaltszwecke hergestellten  
25 Entfärberprodukten erwünscht ist. Die bevorzugt als konditionierende Stellmittel verwendeten Polyalkylenoxide und Kohlehydrate sind zudem biologisch abbaubar, so dass eine Umweltbelastung vermieden wird. In den Fällen, in denen reduzierende Kohlehydrate, wie z.B. Xylose, Glucose oder Invertzucker in alkalischem Medium in der Wärme einen Teil der  
30 Reduktionskapazität übernehmen, wird auch der abwasserbelastende Schwefelgehalt gegenüber reinen Dithionitlösungen verringert, was ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist.

- 5 -

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält die Zusammensetzung vorzugsweise zusätzlich mindestens ein Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat, vorzugsweise in wasserfreier Form. Die zusätzliche Anwesenheit eines Alkalicarbonats oder -hydrogencarbonats verstärkt die Wirkung von Natriumdithionit in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Außerdem kann wasserfreies Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat bei Verwendung von hochkonzentrierten Lösungen von Kohlehydraten als Stellmittel die damit eingebrachte geringe Menge an Wasser als Kristallwasser binden, und ist dadurch ebenfalls nicht nachteilig für das erfindungsgemäße Gemisch.

Besonders bevorzugte Alkalicarbonat- oder -hydrogencarbonate sind diejenigen von Natrium und Kalium sowie Mischungen davon, wiederum vorzugsweise in wasserfreier Form. Der Einsatz von Hydrogencarbonaten allein oder in beliebigem Mischungsverhältnis mit den Carbonaten ist vorteilhaft, da sie oberhalb von 60°C Kohlendioxid abgeben, welches Sauerstoff in Entfärberlösungen verdrängt und den Sauerstoffeinfluss über der Flüssigkeitsoberfläche vermindert. Durch die Kohlendioxidabgabe wird oberhalb 60°C der pH-Wert von Entfärberlösungen deutlich erhöht, wodurch das Reduktionsvermögen verbessert wird. Als Bestandteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzung vermindern Hydrogencarbonate zudem die Selbsterhitzungs-, Entzündungs- und Brandgefahr.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist Natriumdithionit im allgemeinen in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-% und bevorzugt zu 30 bis 40 Gew.-% vorhanden.

Das stabilisierende Stellmittel ist vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-% vorhanden, wobei bei Abwesenheit von Alkalicarbonat oder -hydrogencarbonat 18 bis 24 Gew.-% besonders bevorzugt sind, in Anwesenheit von Carbonat aber bereits 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 6 bis 10 Gew.-%, völlig ausreichend sein können.

Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat sind vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 40 bis 50 Gew.-% in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthalten.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung. Hierzu wird pulverförmiges Natriumdithionit mit einem verflüssigten oder gelösten, stabilisierenden Stellmittel vermischt und das erhaltene Produkt falls nötig  
10 getrocknet. Das Mischen erfolgt beispielsweise in gegebenenfalls temperierten Trommelmischern, kann aber auch temperaturgesteuert in Wirbelschichtapparaten erfolgen. Andere Mischungsverfahren sind ebenfalls denkbar.

15 Als Stellmittel werden im Rahmen der Erfindung vorzugsweise mindestens ein Polyalkylenoxid oder/und mindestens ein Kohlehydrat verwendet. Bevorzugte Stellmittel sind oben bereits detailliert aufgezählt worden.

Durch die Möglichkeit, die erfindungsgemäß verwendeten Polyalkylenoxide unterhalb 75 °C verflüssigen zu können oder auch die Verflüssigung durch gegenseitiges Mischen zu erreichen, wird ein problemloser Mischungsprozess zu den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erreicht, ohne die Selbstzersetzungstemperatur des Natriumdithionits (Bereich um 90°C) erreichen zu müssen. Im Rahmen der Erfindung werden daher  
20 Polyalkylenoxide vorzugsweise durch Erwärmen verflüssigt eingesetzt. Bei Raumtemperatur flüssige Polyalkylenoxide oder Polyalkylenoxidgemische werden bei Normaltemperatur verarbeitet.

Kohlehydrate werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren  
30 vorteilhaft in konzentrierter wässriger Lösung eingesetzt. Je konzentrierter hierbei die eingesetzte Lösung ist, umso weniger Trocknung des Produkts ist nötig und in besonders bevorzugten Ausführungsformen, in denen

- 7 -

Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat anwesend ist, wird das in der Lösung enthaltene Wasser von dem Carbonat als Kristallwasser gebunden und es ist keine Trocknung mehr nötig.

5 Im Rahmen der Erfindung ist es deshalb und auch aus den anderen oben bereits genannten Gründen vorteilhaft, der Zusammensetzung zusätzlich mindestens ein Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat zuzusetzen. Vorteilhaft können Alkalicarbonate und -hydrogencarbonate in Pulverform eingesetzt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine leichte und wenig arbeitsaufwendige Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung als Reduktions- oder/und Entfärbemittel, welche selbst wiederum ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind.

Die erfindungsgemäßen Reduktions- und Entfärbemittel enthalten ein körnige, rieselfähige Zusammensetzung der obengenannten Art. Die erfindungsgemäßen Reduktions- bzw. Entfärbemittel weisen daher alle bereits obendargelegten Vorteile auf, die mit der Vermeidung der bisher vorhandenen Nachteile bei Verwendung von Natriumdithionit in Pulverform einhergehen. Insbesondere ergeben sie auch Vorteile im Hinblick auf die Stabilität der Reduktionsmittellösungen bei niedrigen Temperaturen gegen Luftsauerstoff. Bei Temperaturen oberhalb 60°C zeigen sie verbesserte Reduktionswirkung und vergleichmäßigen den Verküpfungsvorgang, insbesondere bei Farbstoffen, welche wegen der Gefahr der Überreduktion mit der klassischen Dithionitküpenlösung eine sehr genau überwachte Badführung erfordern.

Erfindungsgemäße Reduktions- bzw. Entfärbemittel können neben der erfindungsgemäßen Zusammensetzung noch übliche Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten.

5 Beispielsweise ist für die chemische Reduktionswirkung zuviel Schaum und die Anwesenheit von Sauerstoff nachteilig. Deshalb können im Bedarfsfalle den erfindungsgemäßen Mitteln Schaumverminderer, wie z.B. Silikone, 2-Ethylhexanol, Cetylalkohol, Fettsäurepolyglykolester, Trialkylmelamine oder auch natürliche Fette und Öle zugesetzt werden. Desweiteren können dem  
10 Mittel optische Aufheller, insbesondere handelsübliche Aufheller (z.B. auf Stilbenbasis) zugesetzt werden, wodurch der Bleicheffekt durch Erhöhung des Weißgrades verbessert wird. Man verfährt vorteilhaft zur Dosierung der optischen Aufheller so, dass sich in der Flotte des Entfärberbades eine Aufhellerkonzentration von 0,01 bis 0,1 g/Liter ergibt.

15

In Frage kommen für diesen Zweck z.B. 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure als Dinatriumsalz, 4,4'-Distyrylbiphenylen, Methylumbelliferon, Cumarin, Dihydrochinolinon, 1,3-Diarylpyrazolin oder Naphthalsäureimid. Die Auswahl richtet sich nach dem Fasertyp, der reduktiv gebleicht und optisch  
20 aufgehellt werden soll.

Die erfindungsgemäßen Reduktions- bzw. Entfärbemittel können vorteilhaft außerdem Chelatisierungsmittel enthalten, welche Übergangsmetallspuren binden, wodurch ein stabilisierender Effekt auf die Dithionitkomponente  
25 erzielbar ist. Eventuell im Leitungswasser vorhandener Fe-III-Gehalt wird komplex in Lösung gehalten, so dass der Bleicheffekt nicht durch in der alkalischen Entfärberlösung ausgefallenes und auf der Gewebeoberfläche niedergeschlagenes Eisen-III-oxidhydrat beeinträchtigt werden kann. Als Chelatisierungsmittel kommen die bekannten, in der Regel neutralen oder  
30 basischen Natriumsalze folgender Säuren als besonders bevorzugt in Betracht: Butan-1,2,4-tricarbonsäure-2-phosphonsäure, Amino-trimethylenphosphonsäure, Etidronsäure, Dimethylamino-methan-diphosphonsäure,

Ethylendiamin-tetramethylenphosphonsäure, Hydroxyethyl-amino-dimethylen-phosphonsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamin-tetraessigsäure, Diethylentriamin-pentaessigsäure und das Natrium-cyclo-trimeta-phosphat.

5

Zur Unterstützung des reduktiven Bleichens können dem Pulvergemisch geringe Mengen (1 - 5 %) Anthrachinon oder Natriumsalze von Anthrachinon-sulfonsäuren zugesetzt werden, welche die Verküpfung schwer löslicher Farbstoffe zu wasserlöslichen Reduktionsprodukten katalysieren; deren Ablösung von der Faser wird durch Hydrotrope unterstützt, die ebenfalls den erfindungsgemäßen Mitteln vorteilhaft zugesetzt werden können. Als Hydrotrope eignen sich z.B. Sulfobetaine, Sulfobetainsulfonate, sulfobernsteinsaure Salze oder polyfunktionelle Phosphonate.

15

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltend Natriumdithionit aufgrund ihrer Körnigkeit sehr viel besser handhabbar sind als Natriumdithionit in Pulverform, wobei die zugesetzten Stellmittel die Wirkung nicht beeinträchtigen sondern teilweise ebenso wie bevorzugt zugesetzte Carbonate oder Hydrogencarbonate die Reduktionswirkung noch verbessern. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind leicht herstellbar durch Vermischen der flüssigen oder verflüssigten oder gelösten Stellmittel mit Natriumdithionitpulver und gegebenenfalls weiteren Komponenten und eignen sich insbesondere im Einsatz als gegebenenfalls auch alleiniger Bestandteil von Reduktions bzw. Entfärbemitteln auf Basis von Natriumdithionit. Die erfindungsgemäßen Mittel sind wesentlich weniger gesundheitsgefährdend und deutlich hautschonender als Natriumdithionit alleine.

30

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern.

In den nachfolgenden Beispielen wurde der Mischvorgang in einer Porzellanreißschale mit Pistill vorgenommen derart, dass das jeweilige trockene Pulvergemisch unter ständigem Rühren tropfenweise mit dem verflüssigten Stellmittel versetzt wurde. Nach innigem Vermischen wurde  
5 das erhaltene konditionierte Produkt durch ein feinmaschiges Sieb (1 mm Maschenweite) gegeben, abgekühlt bzw. an der Luft bei 20°C getrocknet. Bei entsprechender Maßstabsvergrößerung der Beispiele kommen Trommelmischer, Knetter oder am besten Wirbelschichtverfahren für den Mischvorgang zum Einsatz. Man erhielt nach dem Abkühlen für alle  
10 Beispiele ein staubfreies, rieselfähiges Produkt, dessen wässrige Lösung in bekannter Weise für alle Zwecke, bei denen Natriumdithionit als Reduktions- oder Bleichmittel eingesetzt wird, geeignet ist.

#### Beispiel 1:

15 Ein Gemisch von 80 g Saccharose, 20 g Wasser und 4 g Polyethylenoxid (Molgew. 2000) wurde unter Rühren und Erwärmen auf 100°C homogenisiert.

20 20 g dieses homogenen Gemisches wurden wie oben beschrieben bei 65°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

#### Beispiel 2:

25 50 g Glucose wurde mit einer Lösung von 0,1 g Etidronsäure in 6 g Wasser durch Erwärmen homogenisiert; dazu wurden 50 g Polyethylenoxid (Molgewicht 1000) gegeben und unter Rühren und Erwärmen ein Gemisch hergestellt.

20 g dieses homogenen Gemisches wurden wie oben beschrieben bei 65°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

Beispiel 3:

Aus 80 g Saccharose, 20 g Wasser und 0,6 g 85 %iger Ameisensäure wurde durch 3-stündiges Erwärmen auf 90 bis 95°C eine Invertzuckermischung hergestellt und noch in der Wärme durch Zugabe von  
5 0,6 g Natriumcarbonat neutralisiert.

20 g dieses homogenen Gemisches wurden wie oben beschrieben bei 35°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

Beispiel 4:

10 10 g des in Beispiel 3 beschriebenen Invertzuckers wurden warm mit 10 g Polyethylenoxid (Molgew. 3500) gemischt und wie oben beschrieben bei 65°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

Beispiel 5:

15 20 g eines technischen Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymeren (PLURAFAC 131) wurden wie oben beschrieben bei 65°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat  
20 gemischt.

Beispiel 6:

Ein durch gemeinsames Erwärmen hergestelltes Gemisch aus 10 g Polyethylenoxid 2000 und 10 g PLURAFAC 131 hergestelltes, bei 35°C  
25 flüssiges Gemisch wurde wie oben beschrieben bei 35°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

Beispiel 7:

30 3 g des in Beispiel 6 hergestellten Gemisches aus gleichen Teilen PLURAFAC 131 und Polyethylenoxid 2000 werden bei 34°C mit 40 g technischem, staubendem Natriumdithionit wie oben beschrieben gemischt.

Beispiel 8:

Aus 16 g D(+)Xylose und 4 g Wasser wurde bei 100°C eine Lösung  
bereitet.

5 Nach Abkühlen auf 60°C wurden 4,3 g dieser Mischung mit 40 g  
Natriumdithionit gemischt.

Beispiel 9:

5,2 g des in Beispiel 8 hergestellten Xylose-Wasser-Gemisches werden mit  
5,2 g Polyethylenoxid (Molgew. 600) homogen gemischt.

10 Nach Abkühlen auf 60°C wurden 10,4 g dieser Mischung mit 60 g  
Natriumdithionit und 20 g Natriumcarbonat in der Reibschale verrieben.

Beispiel 10:

15 5,5 g eines wie in Beispiel 9 beschriebenen Gemisches aus  
Xylose/Wasser/Polyethylenoxid 1000 wurde bei 60°C mit 40 g  
technischem, staubendem Natriumdithionit wie oben beschrieben gemischt.  
Nach Abkühlen auf 60°C wurden 4,3 g dieser Mischung mit 40 g  
Natriumdithionit gemischt.

Beispiel 11:

20 9 g des in Beispiel 3 hergestellten Invertzuckers werden bei 25°C mit einem  
innigen Gemenge von 30 g technischem, staubendem Natriumdithionit und  
10 g Natriumcarbonat gemischt.

Beispiel 12:

25 20 g Polypropylenoxid (Molgew. 700) wurden wie oben beschrieben bei  
25°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und  
50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

Beispiel 13:

20 g Polyethylenglykol-dimethylether (Molgew. 250 - 300) wurden wie oben beschrieben bei 25°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

5

Beispiel 14:

20 g Polyethylenglykol-dimethylether (Molgew. 500) wurden wie oben beschrieben bei 25°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

10

Beispiel 15:

20 g Polyethylenglykol-dimethylether (Molgew. 2000) wurden wie oben beschrieben bei 60°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 50 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

15

Beispiel 16:

Man verfuhr wie in Beispiel 4 und setzte dem Dithionit anstelle von Natriumcarbonat 30 g Natriumhydrogencarbonat und 0,1 g Anthrachinon zu.

20

Beispiel 17:

Man verfuhr wie in Beispiel 15 und setzte dem Dithionit-Natriumcarbonatgemisch 1 g Trinatrium-1,2,3-propantrisulfonat als Hydrotrop zu.

25

Beispiel 18:

Man verfuhr wie in Beispiel 4 und setzte zusätzlich 1 g Etidronsäure in Form ihres neutralen Natriumsalzes zu.

30

Beispiel 19:

Man verfuhr wie in Beispiel 5, setzte jedoch anstelle von 50 g Natriumcarbonat ein Gemenge von 20 g Natriumcarbonat, 30 g

Natriumhydrogencarbonat und (als Hydrotrop) 1 g 3-Natriumsulfonatmethyl-4-sulfomethyl-pyrrolidiniumbetain ein.

Beispiel 20:

- 5 Man verfuhr wie in Beispiel 6 und verwendete anstelle von Natriumcarbonat als Alkalireserve 50 g Kaliumhydrogencarbonat.

Beispiel 21:

- 10 10 g Polyethylenoxid (Molgew. 600) wurden wie beschrieben bei 25°C mit einem innigen Gemenge von 30 g Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 60 g trockenem Natriumcarbonat gemischt.

### Patentansprüche

1. Körnige, rieselfähige Zusammensetzung, enthaltend Natriumdithionit,  
5 erhältlich durch Vermischen von pulverförmigem Natriumdithionit mit  
einem verflüssigbaren, stabilisierenden Stellmittel oder einer  
hochkonzentrierten Lösung eines solchen.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1,  
10 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Stellmittel ein Polyalkylenoxid oder/und Kohlehydrat ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
15 dass als Polyalkylenoxide Polyethylenoxide, Polypropylenoxide,  
Copolymerisate von Ethylenoxid mit Propylenoxid oder Mischungen  
von Polyethylen- und Polypropylenoxid vorhanden sind.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
20 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Polyalkylenoxide an den Kettenenden mit Ether-, Ester-,  
Alkyl- oder Hydroxyalkylaminogruppen endverschlossen sind.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1,  
25 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass als Kohlehydrate lösliche Stärke, Amylopektin, Saccharose,  
Maltose, Lactose, Invertzucker, Aldohehexosen, Ketohehexosen,  
Aldopentosen, Glucosesirup, Stärkesirup, Melasse, jeweils alleine  
oder in Kombination oder/und die aus diesen durch Alkali- oder  
30 Wärmeeinwirkung erhältlichen Abbauprodukte vorhanden sind.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass sie zusätzlich mindestens ein Alkalicarbonat oder/und  
-hydrogencarbonat enthält.
- 5
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Alkalicarbonat Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat,  
Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder eine  
10 Mischung davon, vorzugsweise in wasserfreier Form, ist.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass Natriumdithionit in einer Menge von 20 bis 90 Gew.-%,  
15 insbesondere 30 bis 40 Gew.-% vorhanden ist.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das stabilisierende Stellmittel in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-  
20 %, insbesondere 18 bis 24 Gew.-% und bei Anwesenheit eines  
Alkalicarbonats insbesondere von 6 bis 10 Gew.-% vorhanden ist.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
25 dass das Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat in einer Menge  
von 10 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-%  
vorhanden ist.
11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der  
30 Ansprüche 1 bis 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**

dass pulverförmiges Natriumdithionit mit einem verflüssigten oder gelösten stabilisierenden Stellmittel vermischt und das erhaltene Produkt gegebenenfalls getrocknet wird.

- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass als Stellmittel mindestens ein Polyalkylenoxid oder/und ein Kohlehydrat verwendet wird.
- 10 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass Polyalkylenoxide durch Erwärmen verflüssigt eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,  
15 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass Kohlehydrate in konzentrierter wässriger Lösung eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,  
20 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass zusätzlich mindestens ein Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat zugesetzt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15,  
25 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass Alkalicarbonat oder/und -hydrogencarbonat in Pulverform eingesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16,  
30 **dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Vermischung im Wirbelschichtverfahren erfolgt.

18. Verwendung einer körnigen, rieselfähigen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 als Reduktions- oder/und Entfärbemittel.
- 5 19. Reduktions- bzw. Entfärbemittel,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es eine körnige, rieselfähige Zusammensetzung enthaltend Natriumdithionit gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 enthält.
- 10 20. Reduktions- bzw. Entfärbemittel nach Anspruch 19,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es zusätzlich Schaumverminderer wie insbesondere Silikone, 2-Ethylhexanol, Cetylalkohol, Fettsäurepolyglykolester, Trialkylmelamine oder natürliche Fette und Öle enthält.
- 15 21. Reduktions- bzw. Entfärbemittel nach Anspruch 19 oder 20,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es zusätzlich optische Aufheller enthält.
- 20 22. Reduktions- bzw. Entfärbemittel nach einem der Ansprüche 19 bis 21,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass es zusätzlich Hydrotrope, wie insbesondere Sulfobetaine, Sulfobetainsulfonate, Propantrisulfonat, Sulfobernsteinsäure, Salze  
25 oder polyfunktionelle Phosphonate enthält.
23. Reduktions- bzw. Entfärbemittel nach einem der Ansprüche 19 bis 22,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
30 dass es zusätzlich schwermetallchelatisierende Komplexbildner enthält.

24. Reduktions- bzw. Entfärbemittel nach einem der Ansprüche 19 bis 23,

**dadurch gekennzeichnet,**

dass es zusätzlich Verküpfungsbeschleuniger, insbesondere Anthrachinon oder Alkalisalze von Anthrachinonsulfonsäuren, enthält.

5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07036

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C01B17/66				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01B				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DE 29 15 792 A (BASF AG) 30 October 1980 see page 4, line 1 - page 5, line 11 ---	1-3		
A	EP 0 410 585 A (HOECHST CELANESE CORP) 30 January 1991 see claims 1-3 ---	1,11		
A	US 3 287 276 A (POSCHMANN , FRANZ ET AL) 22 November 1966 see column 1, line 52 - column 2, line 59 ---	1		
A	US 3 677 699 A (FUJIWARA RYOZO ET AL) 18 July 1972 see column 1, line 71 - column 3, line 8 ---	1		
-/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.				
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.				
° Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      "E" earlier document but published on or after the international filing date                      "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     "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.                      "&amp;" document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">2 March 1999</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">12/03/1999</p>			
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <p style="text-align: center; font-weight: bold;">Clement, J-P</p>			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/07036

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 16, 16 April 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 142287d, XP000064756 see abstract & CS 262 292 A (VOLNY, JINDRICH) -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2915792 A	30-10-1980	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
EP 0410585 A	30-01-1991	US 4973471 A	27-11-1990
		CA 2019041 A	29-12-1990
		DE 69007362 D	21-04-1994
		JP 3097608 A	23-04-1991
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 3287276 A	22-11-1966	BE 641121 A	11-06-1964
		FR 1376436 A	10-02-1965
		NL 301295 A	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
US 3677699 A	18-07-1972	DE 2031820 A	25-02-1971
		GB 1287699 A	06-09-1972
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07036

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 6 C01B17/66

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C01B

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)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 29 15 792 A (BASF AG) 30. Oktober 1980 siehe Seite 4, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 11 ---	1-3
A	EP 0 410 585 A (HOECHST CELANESE CORP) 30. Januar 1991 siehe Ansprüche 1-3 ---	1, 11
A	US 3 287 276 A (POSCHMANN, FRANZ ET AL) 22. November 1966 siehe Spalte 1, Zeile 52 - Spalte 2, Zeile 59 ---	1
A	US 3 677 699 A (FUJIWARA RYOZO ET AL) 18. Juli 1972 siehe Spalte 1, Zeile 71 - Spalte 3, Zeile 8 ---	1
	-/--	

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" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. März 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07036

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 16, 16. April 1990 Columbus, Ohio, US; abstract no. 142287d, XP000064756 siehe Zusammenfassung & CS 262 292 A (VOLNY, JINDRICH) -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2915792 A	30-10-1980	KEINE	
EP 0410585 A	30-01-1991	US 4973471 A CA 2019041 A DE 69007362 D JP 3097608 A	27-11-1990 29-12-1990 21-04-1994 23-04-1991
US 3287276 A	22-11-1966	BE 641121 A FR 1376436 A NL 301295 A	11-06-1964 10-02-1965
US 3677699 A	18-07-1972	DE 2031820 A GB 1287699 A	25-02-1971 06-09-1972