

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 1/14, 3/33, 3/37	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/30661 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Juli 1998 (16.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00016 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. Januar 1998 (03.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 00 493.8 9. Januar 1997 (09.01.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRÖSCHL, Andreas [DE/DE]; Piet-Mondrian-Strasse 70, D-51375 Leverkusen (DE). GROTH, Torsten [DE/DE]; Bergstrasse 52, D-51519 Odenthal (DE). HASSMANN, Volker [DE/DE]; Uerdinger Strasse 465a, D-47800 Krefeld (DE). HORN, Jürgen [DE/DE]; Nordwall 47, D-47589 Uedem (DE). JANISCH, Ingo [AT/US]; 519 Longley Road, Groton, MA 01450 (US). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Schlagbaumweg 206, D-51067 Köln (DE). LEHMANN, Bernhard [DE/DE]; Kohlweg 15, D-52072 Aachen (DE). ZARGES, Wolfgang [DE/DE]; Jakob-Böhme-Strasse 2, D-51065 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, 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, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: SURFACE-CLEANING METHOD (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON OBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>The invention concerns a method of cleaning surfaces made of glass, graphite, ceramics, polymer and metal materials, synthetic and vegetable fibres, for example woven fabrics, textiles or used paper, and membrane surfaces by detaching or dissolving organic and inorganic impurities by means of a simple rinsing process. According to the invention, a solution, an iminocarboxylic acid, a polyamino acid, an emulsifier or a mixture thereof is used.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und vegetabilischen Fasern, z.B. Geweben, Textilien oder Altpapier, sowie von Membranoberflächen, durch Ablösen oder Auflösen von organischen und anorganischen Verunreinigungen durch einen einfachen Spülvorgang, wobei eine Lösung, eine Iminocarbonsäure, eine Polyaminosäure, ein Emulgator oder ein Gemisch beider eingesetzt wird.</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	Aserbaidshan	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						

Verfahren zur Reinigung von Oberflächen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und vegetabilischen Fasern, z.B. Geweben, Textilien oder Altpapier, insbesondere von Membranoberflächen, durch Ablösen oder Auflösen von organischen und anorganischen Verunreinigungen durch einen einfachen Spülvorgang.

Die Ablagerungen von organischen und anorganischen Verunreinigungen sind in Industrie und Haushalt ein ständiges Problem. So führen die Ablagerungen z. B. zu einer Verringerung der Durchflußmenge oder sogar zu Verstopfungen von Rohrleitungen, zu Verschmutzungen in Reaktoren oder Gegenständen des täglichen Bedarfs. Gerade bei Glasgeräten fallen Verschmutzungen besonders auf und stellen im Haushaltsbereich ein besonderes Problem dar. Zur Aufrechterhaltung der Funktion von Geräten und Materialien und der Hygiene ist die Reinigung der Oberfläche in vielen Bereichen ein wichtiger Vorgang.

Membranen, als ein spezielles Beispiel für Oberflächen, werden in der Industrie und im medizinischen Bereich in vielfältiger Weise eingesetzt. Für ihren wirtschaftlichen Gebrauch ist es wichtig, daß eine hohe Durchflußmenge aufrechterhalten wird. Durch Ablagerungen auf der Membranoberfläche wird die Membran partiell verstopft und es kommt zu einem verringerten und unwirtschaftlichen Permeatfluß. Durch die Verwendung von Reinigungsmitteln können die Verschmutzungen weitgehend entfernt und die Durchflußmenge wieder erhöht werden.

Im Aachener Membrankolloquium, Preprints Seite 41 (1991) wird über den Einsatz verschiedener Spülchemikalien berichtet, wobei nur alkalische Formulierungen, die z.B. EDTA, Phosphate, anionische und nichtionische Tenside sowie Enzyme enthalten, zu ausreichenden Reinigungsleistungen führen. Zitronensäure und Peressigsäure zeigen keine ausreichende Wirkung.

Im Permasep Engineering Manual, Bulletin 507, Seite 1-4 (1982) werden verschiedene Reinigungsmittel und Reinigungsprozeduren angegeben, um eine Membranreini-

gung durchzuführen. Bei den vorgeschlagenen Reinigungsmitteln handelte es sich vielfach um handelsübliche Waschmittel, die eine komplexe Mischung aus verschiedensten Wirkkomponenten darstellen.

5 In Desalination, 77, 135-179 (1990) wird über Spülprozeduren bei verschiedenen Anwendungen der Ultrafiltration berichtet, wobei eine Reinigung u.U. bereits nach wenigen Stunden Betriebszeit erforderlich ist.

10 Eine Zusammenstellung von Reinigungsmitteln und deren Wirkmechanismen wird in Desalination, 71, 325-335 (1989) gegeben und insbesondere die Notwendigkeit der Anwendung verschiedener Reinigungsmittel in einer bestimmten Reihenfolge zur Erreichung befriedigender Reinigungsleistungen herausgestellt.

15 In der Fachzeitschrift Vom Wasser, 67, 59-68 (1986) wird über die Optimierung von Spülverfahren bei der Wasseraufbereitung mittels Umkehrosmoseanlagen berichtet, wobei als Ziel angestrebt wird, anstelle von konfektionierten Waschmitteln chemisch reine Tenside zu verwenden. Die Untersuchungen zeigten, daß eine Kombination von EDTA und einem konfektioniertem Reiniger weniger gute Leistungen lieferte als EDTA allein.

20 In EP 0 513 948 wird die Reinigung von harten Oberflächen durch ein Reinigungsmittel beschrieben, daß aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzt ist und u. a. ein Komplexmittel und ein organisches Lösungsmittel enthält.

25 Aus EP 0 261 874 ist eine Reinigungszusammensetzung für harte Oberflächen bekannt, die EDTA und ein Alkansulfonat enthält. Aus US 4 808 328 sind ebenfalls Reinigungsmittel für harte Oberflächen bekannt, die neben EDTA ein Alkansulfonat enthalten.

30 Allen Reinigungsmitteln und insbesondere allen Membranreinigern, die ein breites Einsatzfeld abdecken, ist gemeinsam, daß sie aus einer komplexen Mischung verschiedenster Reinigungschemikalien und Hilfsstoffe aufgebaut sind, für eine effektive

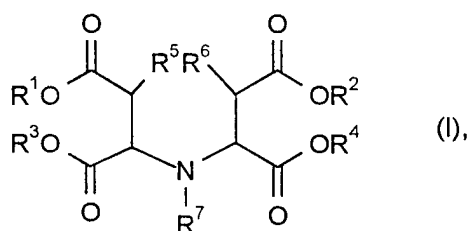
Reinigung meistens sogar eine Spülprozedur mit verschiedenen Reinigungsmitteln in einer bestimmten Reihenfolge erfolgen muß. Insbesondere enthalten die meisten konfektionierten Membranreiniger Phosphate oder Phosphonate zur Verbesserung der Membranreinigungsleistung.

5

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß durch die Verwendung eines Reinigungsmittels, das wenigstens eine Komponente der Reihe

i) Iminodibbernsteinsäure der Formel (I)

10



in der

15

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$ oder $HN(CH_2CH_2OH)_3$ bedeuten,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

20

R^7 für H, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CH(OH)CH_3$, CH_2COOR^8 oder $CH_2CH_2COOR^8$ steht, worin R^8 unabhängig von R^1 den Bedeutungsumfang von R^1 hat,

ii) Polyaminosäure oder

25

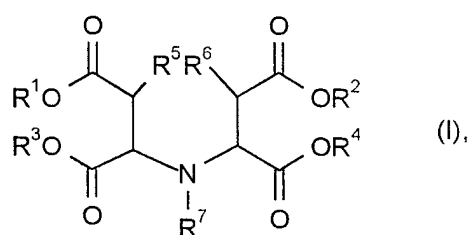
iii) Emulgator

enthält,

durch einen einfachen Spülvorgang (keine Prozedur mit verschiedenen Reinigern in Reihenfolge) deutlich bessere Reinigungsleistungen von Oberflächen erreicht werden, insbesondere von Membranoberflächen, als durch die Verwendung von Reinigern, die in der Literatur empfohlen werden. Außerdem werden auch bessere Reinigungsleistungen erreicht, als bei Verwendung von phosphat- und phosphonathaltigen Reinigern.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und vegetabilischen Fasern und von Membranen durch Ablösen oder Auflösen von organischen oder anorganischen Verunreinigungen oder einem Gemisch beider durch einen einfachen Spülvorgang mit der Lösung eines Reinigungsmittels insbesondere bei 10 - 100°C und insbesondere einem pH-Wert von 3 - 13, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Reinigungsmittel wenigstens eine Komponente der Reihe

i) Iminodibernsteinsäure der Formel (I)



in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$ oder $HN(CH_2CH_2OH)_3$ bedeuten,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

- 5 -

R^7 für H, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CH(OH)CH_3$, CH_2COOR^8 oder $CH_2CH_2COOR^8$ steht, worin R^8 unabhängig von R^1 den Bedeutungsumfang von R^1 hat,

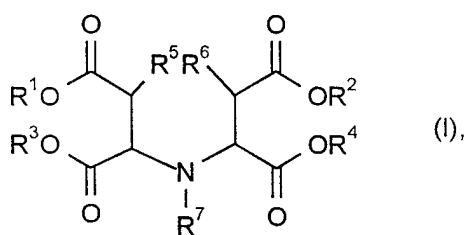
5 ii) Polyaminosäure oder

iii) Emulgator

enthält und als Lösungsmittel Wasser oder ein Gemisch von Wasser und einem C_1 - C_4 -Alkohol oder einem C_3 - C_4 -Keton eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin Mittel zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und vegetabilischen Fasern und von Membranen, auf Basis wenigstens einer Komponente der Reihe

i) Iminodibbernsteinsäure der Formel (I)



in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$ oder $HN(CH_2CH_2OH)_3$ bedeuten,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

- 6 -

R^7 für H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, CH_2COOR^8 oder $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}^8$ steht, worin R^8 unabhängig von R^1 den Bedeutungsumfang von R^1 hat,

5 ii) Polyaminosäure oder

iii) Emulgator

10 und einem Lösungsmittel aus der Gruppe von Wasser und einem Gemisch aus Wasser und einem C_1 - C_4 -Alkohol oder einem C_3 - C_4 -Keton, wobei das Lösungsmittel insbesondere 40 - 99,9 Gew.-%, bevorzugt 50 - 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 - 90 Gew.-% des gesamten Mittels ausmacht.

15 Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Emulgatoren handelt es sich bevorzugt um C_8 - C_{25} -Alkansulfonate, besonders bevorzugt um C_{10} - C_{20} -Alkansulfonate, ganz besonders bevorzugt um C_{12} - C_{18} -Alkansulfonate. Es werden außerdem in bevorzugter Weise lineare Alkansulfonate eingesetzt.

20 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Iminodibernsteinsäuren der Formel (I) werden in wäßriger Lösung eingesetzt.

25 In bevorzugter Weise steht R^6 für H, besonders bevorzugt stehen R^5 und R^6 für H. In ebenfalls bevorzugter Weise steht R^7 für H. In weiterhin bevorzugter Weise stehen R^5 , R^6 und R^7 für H, so daß (I) die nicht substituierte Iminodibernsteinsäure (IDS) und ihre Salze der oben bezeichneten Art darstellt.

In weiterhin bevorzugter Weise treten an die Stelle von R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die Reste R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} mit der Bedeutung von H, Na, K, NH_4 oder $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

30 Die erfindungsgemäß eingesetzten Iminodibernsteinsäuren der Formel (I) liegen in reiner Form vor oder sind vergesellschaftet mit geringen Mengen an Nebenkomponten aus der Herstellung von (I), wie Maleinsäure, Fumarsäure, Asparaginsäure, Äpfel-

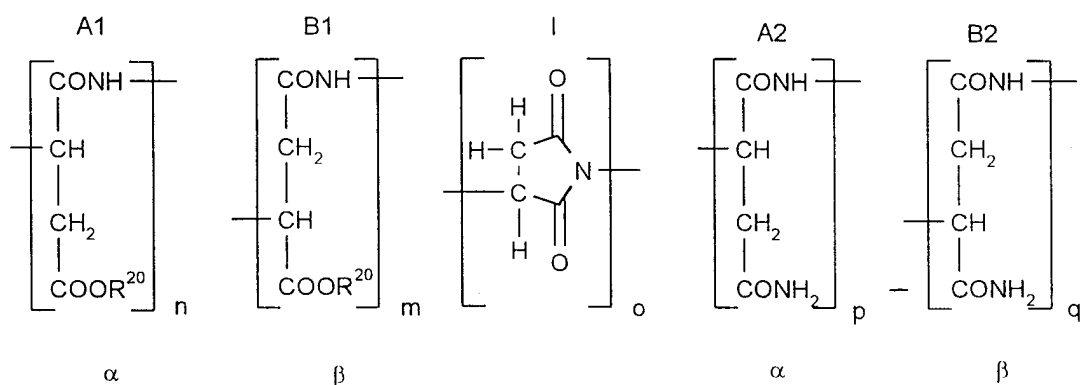
säure, Asparagin, Weinsäure, Hydroxyasparaginsäure, Kondensate der Asparaginsäure usw. oder deren Salzen mit den oben angegebenen Kationen R^1 bis R^4 . Die Nebenkomponenten liegen im Gemisch in einer Menge von maximal 35 Gew.-%, bevorzugt 30 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 Gew.-% vor; der Rest zu 100 Gew.-% ist (I).

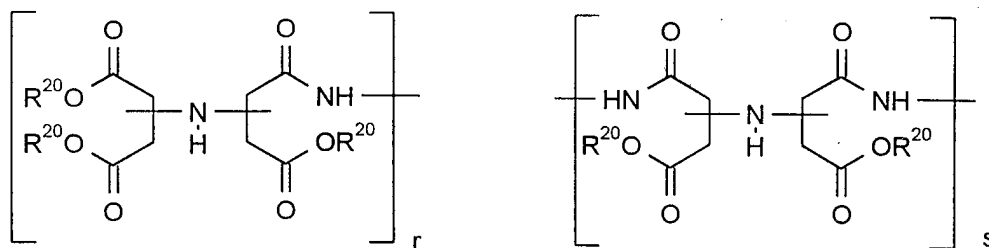
Die Herstellung von (I) erfolgt nach bekannten Verfahren im wässrigen Medium, beispielsweise aus Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure oder Epoxybernsteinsäure und Ammoniak bzw. Asparaginsäure. Verfahren dieser Art sind beispielsweise beschrieben in GB 1 306 331, SU 0 639 863, JP 6/329 607, JP 6/330 020 und DE 37 39 610.

Bei den erfindungsgemäßen Polyaminosäuren handelt es sich z.B. um Homo- und Copolymere aus Lysin, Glutaminsäure, Alanin und Asparaginsäure und um Proteinhydrolysate.

Bevorzugt werden Polyasparaginsäuren bzw. Polymere mit wiederkehrenden Succinyl-Einheiten eingesetzt, die sowohl aus Asparaginsäure als auch aus Maleinsäureanhydrid, seinen Folgederivaten und Ammoniak hergestellt werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäß zu verwendenden Polyaminosäuren um Polymere mit wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, die wenigstens eine der folgenden wiederkehrenden Struktur-Einheiten aufweisen:





wobei gilt, daß

5 R^{20} für H oder für ein Kation, insbesondere Alkalimetall, Ammonium, unabhängig voneinander bei mehrfachem Auftreten steht,

n, m, o für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 300 stehen,

10 p, q für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,

r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 oder 2 steht,

s für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht, und

15

$n + m + o + p + q \leq 300$, wobei die Indices n, m, o, p, q, r und s angeben, wieviele Einheiten im Polymer, gegebenenfalls statistisch verteilt, enthalten sind.

20

Unter den erfindungsgemäß zu verwendenden Polymeren werden die entsprechenden freien Säuren, ihre Salze aber auch Derivate der Säuren, insbesondere Anhydride verstanden.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt die wiederkehrende Einheit B1, bezogen auf die Summe der Einheiten B1 und A1, zu wenigstens 50 %, insbesondere zu wenigstens 70 % vor.

Das mittlere Molekulargewicht (MW) kann sich innerhalb einer breiten Spanne bewegen, wobei Polyasparaginsäuren mit Molekulargewichten zwischen 500 und 100.000 g/mol einsetzbar sind, bevorzugt aber sind 1.000 bis 50.000 g/mol oder, noch besser 1.000 bis 30.000 g/mol.

5

Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt über Gelpermeationschromatographie (GPC) in LiChrospher Diol Säuren (Fa. Merck) und mit Phosphatpuffer (pH = 7) als Eluentlösung. Eine Kalibrierung kann am besten mit reiner Polyasparaginsäure, z.B. Fa. Sigma, deren Molekulargewicht durch eine Absolut-Meßmethode, beispielsweise LALLS bestimmt wurde, erfolgen.

10

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Polymere mit wiederkehrenden Succinyleinheiten sind in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen Polyasparaginsäuren. Die Polymeren können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise gemäß US-A 4 839 461, US-A 5 371 180, US-A 5 288 783, J. Org. Chem., 24, p 1662-1666 (1959) und J. Org. Chem., 26, 1084 (1961).

15

Die Emulgatoren, Iminocarbonsäuren und Polyaminosäuren können allein oder als Mischungen eingesetzt werden. Die Mischungsanteile (Massenanteile) von Emulgator, bevorzugt C₈-C₂₅-Alkansulfonat, und Iminocarbonsäure oder Polyaminosäure liegen im Bereich von 99:1 bis 1:99, bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 40:60 bis 60:40.

20

Die Mischungsanteile von Iminocarbonsäure und Polyaminosäuren liegen ebenfalls im Bereich von 99:1 bis 1:99, bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 40:60 bis 60:40.

25

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel-Konzentrate werden eingesetzt mit einem Wassergehalt von 99,9 Gew.-% bis 40 Gew.-%, bevorzugt 95 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 95 Gew.-% bis 60 Gew.-%.

30

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden bei pH-Werten von 3-13, bevorzugt bei 4-12, besonders bevorzugt bei 4,5-11,5 und bei Temperaturen von 10-100°C, bevorzugt bei 15-85°C eingesetzt.

5 Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel werden zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und pflanzlichen Fasern, z.B. Geweben, Textilien oder Altpapier, insbesondere zur Reinigung von Membranoberflächen eingesetzt.

10 Membranen, die erfindungsgemäß gereinigt werden, sind solche, die bevorzugt in Druckpermeationsverfahren eingesetzt werden. Die Membranen können aus folgenden Materialien aufgebaut sein: Celluloseester, wie zum Beispiel Celluloseacetat, Celluloseacetopropionat, Celluloseacetobutyrat, Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen, Copolymere aus Ethylen und C₃-C₈-Olefinen, Polyimide, Polyamide, Polyphenylensulfone, Polyphenylenether, Polyphenylensulfonester, Polyphenylenetherester, Keramik, SiO₂, Kohlenstoff, Polypiperazinamid, Polytetrafluorethylen (PTFE),
15 Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN), Polysulfon.

Die zu reinigende Membran oder das zu reinigende Membranmodul wird mit einer
20 wässrigen, wässrig-alkoholischen, wässrig-ketonischen oder wässrig-alkoholisch-ke-tonischen Lösung des Emulgators, der Iminocarbonsäure, der Polyaminosäure oder eines Gemisches davon, gegebenenfalls unter Zusatz handelsüblicher Waschmittel-enzyme, wie beispielsweise Proteasen, Lipasen oder Amylasen so behandelt, daß eine solche Lösung über die Membranoberfläche bzw. durch das Membranmodul hindurch
25 umgepumpt wird. Als Alkohol kommt ein C₁-C₄-Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol, Butanol, i-Butanol, bevorzugt Methanol, Ethanol, i-Propanol in Frage. Als Keton kommt Aceton (C₃) oder Methyl-ethylketon (C₄) in Frage. Von diesen organischen Lösungsmitteln sind Alkohole bevorzugt. Die Dauer der Reinigungsbehandlung ist selbstverständlich in einer dem Fachmann geläufigen Weise
30 von dem Grad der Verschmutzung, von der Intensität des Umpumpens, von der Konzentration der Reinigungslösung und gegebenenfalls von den genannten Inhalts-

stoffen sowie von der Temperatur abhängig. Der Grad der Reinigung kann durch die Bestimmung der Durchflußmenge durch die Membran kontrolliert werden.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel geschieht durch einfaches Auflösen des Emulgators und/oder der Iminodibernsteinsäure der Formel (I) und/oder der Polyaminosäure sowie gegebenenfalls des Alkaliträgers bzw. des Enzyms oder einer Mehrzahl solche Stoffe in Wasser, einem Wasser-/Alkohol-Gemisch, einem Wasser/Keton-Gemisch oder einem Wasser/Alkohol/Keton-Gemisch in den angegebenen Mengen und Verhältnissen. Zur Lagerhaltung oder für Versandzwecke kann ein
10 Gemisch von Trockensubstanzen, beispielsweise Schuppenware von einer Trocknungswalze oder Sprühtrocknergranulat hergestellt werden. Für den Fall, daß flüssige Stoffe eingesetzt werden, beispielsweise hochkonzentrierte Alkalimetallauge oder Ethanolamin, bietet sich eine beispielsweise 10 bis 60 Gew.-%ige Lösung für Lagerhaltung und Versand an.

15 Außerdem kann die erfindungsgemäße Reinigungslösung weitere Komponenten enthalten wie z. B. Enzyme, Alkohole, Lösungsvermittler sowie Hilfs- und Duftstoffe.

20 Die Reinigungsleistung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sei an folgenden Beispielen demonstriert:

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung, bestehend aus 30 Gew.-% H_2SO_4 , 30 Gew.-% Naphthalinsulfonsäure und 40 Gew.-% Wasser, wurde im Batchbetrieb bei einem Betriebsdruck von 60 bar und einer Betriebstemperatur von 40 °C für 20 Stunden diafiltriert und anschließend die Membrantrennleistung unter Standardbedingungen (1000 mg/l Na_2SO_4 , 25 bar, 30 °C) bestimmt. Als Modul wurde ein Wickelmodul eingesetzt. Anschließend wurde das Modul mit 50 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% des obigen Emulgators, 0,5 Gew.-% IDS-Na-Salz und 99 Gew.-% Wasser bei 40°C und einer Anströmung von 1,2 m³/h für 30 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült und erneut die Membrantrennleistung unter Standardbedingungen (1000 mg/l Na_2SO_4 , 25 bar, 30 °C) bestimmt. Durch die Spülung konnte die Modultrennleistung unter Standardbedingungen um 5 % bei gleichzeitiger Abnahme der Salzpassage von 5,4% auf 2,2 % angehoben werden..

Beispiel 2

Eine wäßrige Lösung, bestehend aus 7 Gew.-% Flavonsäure-Na-Salz und Spuren von Verunreinigungen, wurden absatzweise mit Hilfe der Umkehrosmose auf 50 % des Eingangsvolumens bei einem Betriebsdruck von 40 bar und einer Betriebstemperatur von 40°C aufkonzentriert. Als Modul wurde das aus Beispiel 3 eingesetzt. Anschließend wurde das Modul mit 50 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% des obigen Emulgators, 0,5 Gew.-% EDTA und 99 Gew.-% Wasser bei 40°C und einer Anströmung von 1,2 m³/h für 30 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült und die Membrantrennleistung unter Standardbedingungen (1000 mg/l Na_2SO_4 , 25 bar, 30 °C) bestimmt. Es wurde eine weitere Spülung mit 50 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% des obigen Emulgators, 0,5 Gew.-% IDS Na-Salz und 99 Gew.-% Wasser, bei 40°C und einer Anströmung von 1,2 m³/h für 30 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb durchgeführt und eine erneute Messung der Membrantrennleistung unter Standardbedingungen vorgenommen. Durch die zweite Spülung mit IDS-Na-Salz konnte die Modultrennleistung unter Standardbedingungen bei

einer Salzpassage von 0,3 % um einen weiteren Prozentpunkt gegenüber der ersten Spülung angehoben werden.

Vergleichsbeispiel 1

5

Beispiel 1 wurde wiederholt. Als Spüllösung wurden jedoch 10 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 1,5 Gew.-% Ultrasil 40[®] (Handelsprodukt Fa. Henkel, Düsseldorf, bestehend im wesentlichen aus organischen Komplexbildnern und Alkaliträgern) und 98,5 Gew.-% Wasser, eingesetzt; es wurde bei 40°C und einer Anströmung von 1,2 m³/h für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült. Daraufhin wurde erneut die Modultrennleistung unter Standardbedingungen bestimmt. Nach Beaufschlagung des Moduls mit dem Abwasser von Beispiel 1 wurde ein Rückgang im Permeatfluß auf 64 % des Permeatflusses unter Standardbedingungen vor Beaufschlagung mit dem Abwasser bei unveränderter Salzpassage (Konzentration im Feed/Konzentration im Permeat) von 2,9 % festgestellt. Durch die Spülung konnte die Modultrennleistung nur auf 83 % des Permeatflusses unter Standardbedingungen vor Beaufschlagung mit dem Abwasser, bei einer Salzpassage von 2,9 %, angehoben werden. Durch eine anschließende weitere Spülung mit 10 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 0,15 Gew.-% des obigen Emulgators, 0,25 Gew.-% EDTA und 99,6 Gew.-% Wasser, bei 40°C und einer Anströmung von 1,2 m³/h für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb konnte der Permeatfluß auf 98 % des Permeatflusses unter Standardbedingungen vor Beaufschlagung mit dem Abwasser, also fast auf Ausgangsleistung, bei einer unveränderter Salzpassage (Konzentration im Feed/Konzentration im Permeat) von 2,9 %, angehoben werden.

25

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt. Als Spüllösung wurden jedoch 10 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 1 Gew.-% Ultrasil 10[®] (Handelsprodukt Fa. Henkel, Düsseldorf, bestehend im wesentlichen aus Na-acetat, Na-sulfat, Na-phosphat, Alkylbenzolsulfonat und EDTA) und 99 Gew.-% Wasser, bei 40°C und einer Anströmung von 1,2 m³/h für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült. Daraufhin wurde erneut die

30

Modultrennleistung unter Standardbedingungen bestimmt. Nach Beaufschlagung des Moduls mit dem Abwasser von Beispiel 1 wurde ein Rückgang im Permeatfluß auf 65 % des Permeatflusses unter Standardbedingungen vor Beaufschlagung mit dem Abwasser bei unveränderter Salzpassage (Konzentration im Feed/Konzentration im Permeat) von 2,1 % festgestellt. Durch die Spülung konnte die Modultrennleistung nur auf 87 % des Permeatflusses unter Standardbedingungen vor Beaufschlagung mit dem Abwasser bei einer Salzpassage von 1,9 % angehoben werden.

Beispiel 3

Eine wäßrige Lösung eines optischen Aufhellers, die mit Entschäumerschmiere verunreinigt war, wurde absatzweise bei einem Betriebsdruck von 30 bar und einer Betriebstemperatur von 50°C über einen Zeitraum von 10 h beaufschlagt, wobei Permeat und Konzentrat in die Vorlage zurückgeführt wurden.

Anschließend wurde die Lösung abgelassen, mit Wasser gespült, und der Reinwasserfluß unter Standardbedingungen (25°C, 20 bar) bestimmt. Als Modul wurde ein Plattenmodul eingesetzt, das nach der Bestimmung des Reinwasserflusses mit 10 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% des obigen Emulgators, 0,25 Gew.-% Polyasparaginsäure-Na-Salz und 99,25 Gew.-% Wasser bei 40°C für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült wurde. Danach wurde unter Standardbedingungen (25°C, 20 bar) erneut der Reinwasserfluß gemessen. Durch die Reinigung konnte die Permeatleistung unter Standardbedingungen um 15 % gegenüber der Permeatleistung vor der Spülung angehoben werden.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 3 wurde wiederholt. Als Spüllösung wurde jedoch eine wäßrige Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% Ultraperm 091[®] (Handelsprodukt Fa. Henkel, bestehend aus anionischen und amphoteren Tensiden, Alkali sowie Komplexbildnern) und 99,5 Gew.-% Wasser, eingesetzt. Es wurde bei 40°C für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült. Daraufhin wurde auch hier der Reinwasserfluß unter

Standardbedingungen bestimmt. Durch die Reinigung konnte die Permeatleistung unter Standardbedingungen um 6 % gegenüber der Permeatleistung vor der Spülung angehoben werden. Im Beispiel 3 wurde dagegen eine Anhebung der Permeatleistung um 15 % erreicht.

5

Beispiel 4

Eine wäßrige chromhaltige Mutterlauge aus der Farbstoffproduktion wurde bei einem Betriebsdruck von 30 bar und einer Temperatur von 25°C über einen Zeitraum von 12 Stunden beaufschlagt, wobei am Anfang und am Ende für jeweils 3 h Permeat und Retentat zurückgeführt wurden. Dazwischen wurde durch Abzug von Permeat eine Aufkonzentrierung ausgeführt. Nach 12 h wurde die Lösung abgelassen, mit Wasser gespült und der Reinwasserfluß unter Standardbedingungen (25°C, 20 bar) bestimmt. Als Modul wurde ein Plattenmodul eingesetzt, das nach der Bestimmung des Reinwasserflusses mit 10 l einer wäßrigen Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% des obigen Emulgators, 0,25 Gew.-% Iminodisuccinat-Na-Salz und 99,25 Gew.-% Wasser bei 40°C für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült wurde. Danach wurde unter Standardbedingungen (25°C, 20 bar) erneut der Reinwasserfluß gemessen. Durch die Reinigung konnte die Permeatleistung unter Standardbedingungen um 21 % gegenüber der Permeatleistung vor der Spülung angehoben werden.

10

15

20

Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 4 wurde wiederholt. Als Spüllösung wurde jedoch eine wäßrige Lösung, bestehend aus 0,5 Gew.-% Ultraperm 091[®] (Handelsprodukt Fa. Henkel, bestehend aus anionischen und amphoteren Tensiden, Alkali sowie Komplexbildnern) und 99,5 Gew.-% Wasser, eingesetzt. Es wurde bei 40°C für 20 Minuten drucklos im Kreislaufbetrieb gespült. Daraufhin wurde auch hier der Reinwasserfluß unter Standardbedingungen bestimmt. Durch die Reinigung konnte die Permeatleistung unter Standardbedingungen um 8 % gegenüber der Permeatleistung vor der Spülung angehoben werden. Im Beispiel 4 wurde dagegen eine Anhebung der Permeatleistung um 21 % erreicht.

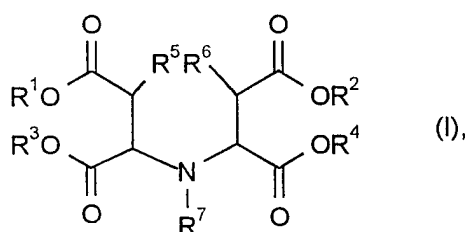
25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und vegetabilischen Fasern und von Membranen durch Ablösen oder Auflösen von organischen und anorganischen Verunreinigungen oder einem Gemisch beider durch einen Spülvorgang mit der Lösung eines Reinigungsmittels bei vorzugsweise 10 - 100°C und einem pH-Wert von vorzugsweise 3 - 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Reinigungsmittel wenigstens eine Komponente der Reihe

- i) Iminodibbernsteinsäure der Formel (I)



in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$ oder $HN(CH_2CH_2OH)_3$ bedeuten,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

R^7 für H, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CH(OH)CH_3$, CH_2COOR^8 oder $CH_2CH_2COOR^8$ steht, worin R^8 unabhängig von R^1 den Bedeutungsumfang von R^1 hat,

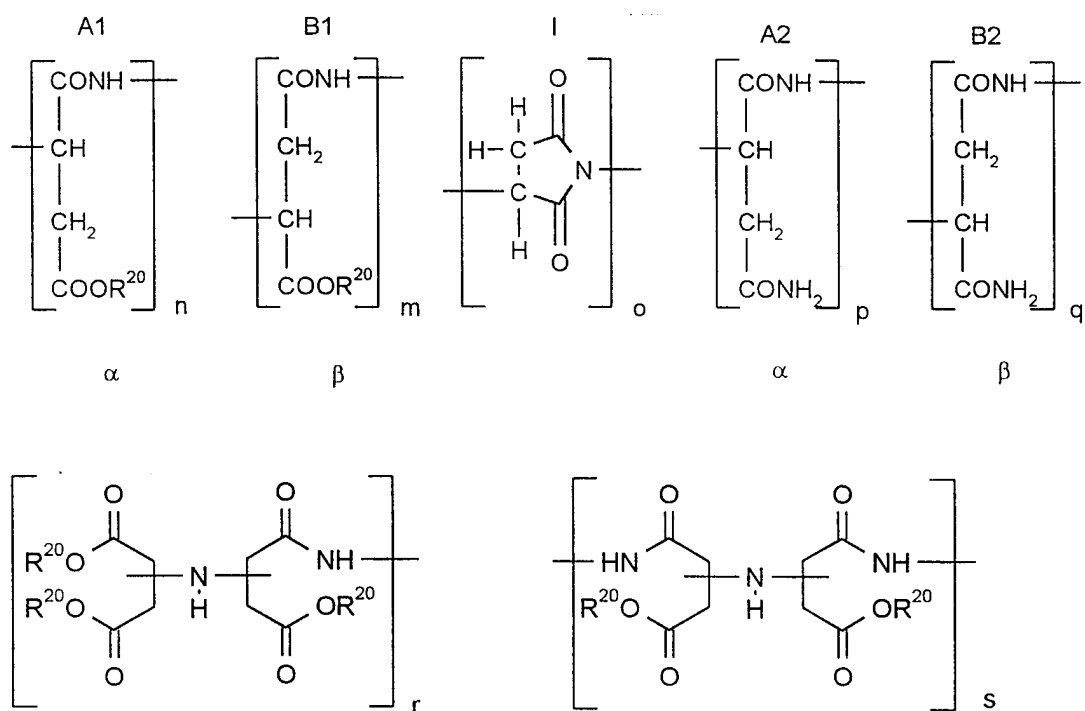
- ii) Polyaminosäure oder

- 17 -

iii) Emulgator

eingesetzt wird.

- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyaminsäuren wiederkehrende Struktureinheiten der Reihe



eingesetzt werden, wobei gilt, daß

R^{20} für H oder für ein Kation, insbesondere Alkalimetall, Ammonium,
unabhängig voneinander bei mehrfachem Auftreten steht,

n, m, o für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 300 stehen,

p, q für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen,

r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 oder 2 steht,

s für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht und

5 $n + m + o + p + q \leq 300$, wobei die Indices n, m, o, p, q, r und s angeben, wieviele Einheiten im Polymer, gegebenenfalls statistisch verteilt, enthalten sind.

10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Emulgator ein C₈-C₂₅-Alkansulfonat eingesetzt wird.

15 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel für die Lösung des Reinigungsmittels Wasser oder ein Gemisch von Wasser und einem C₁-C₄-Alkohol oder einem C₃-C₄-Keton, bevorzugt Wasser allein, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche einer Membran gereinigt wird.

20 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus einem Material aus der Gruppe von Celluloseestern, Polyolefinen, Polyimiden, Polyamiden, Polyphenylensulfonen, Polyphenylenethern, Polyphenylensulfonestern, Polyphenylenetherestern, Keramik, SiO₂, Kohlenstoff, Polypiperazinamiden, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril und Polysulfonen besteht.

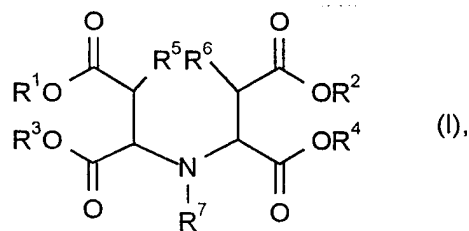
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei 10 - 100°C gearbeitet wird.

30 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem pH-Wert von 4 - 12, bevorzugt 4,5 - 11,5 gearbeitet wird.

9. Mittel zur Reinigung von Oberflächen aus Glas, Graphit, Keramik, polymeren und metallischen Werkstoffen, künstlichen und vegetabilischen Fasern und von Membranen, auf Basis wenigstens einer Komponente der Reihe

5

- i) Iminodibbernsteinsäure der Formel (I)



10

in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $H_3NCH_2CH_2OH$, $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$ oder $HN(CH_2CH_2OH)_3$ bedeuten,

15

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

R^7 für H, CH_2CH_2OH , $CH_2CH_2CH_2OH$, $CH_2CH(OH)CH_3$, CH_2COOR^8 oder $CH_2CH_2COOR^8$ steht, worin R^8 unabhängig von R^1 den Bedeutungsumfang von R^1 hat,

20

- ii) Polyaminosäure oder

- iii) Emulgator

25

und einem Lösungsmittel aus der Gruppe von Wasser und einem Gemisch aus Wasser und einem C_1 - C_4 -Alkohol oder einem C_3 - C_4 -Keton, wobei das Lösungsmittel 40 - 99,9 Gew.-%, des gesamten Mittels ausmacht.

10. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei Vorliegen eines Gemisches von Iminodibernsteinsäure der Formel (I) gemäß Anspruch 1 oder Polyaminosäure und C₈-C₂₅-Alkansulfonat beide Bestandteile im Masseverhältnis von 99:1 - 1:99 vorliegen.
- 5
11. Mittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Reinigungsmittel im wesentlichen eine Iminodibernsteinsäure der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und eine Polyaminosäure enthält, wobei diese beiden Bestandteile in einem Mischungsverhältnis von 99:1 - 1:99, vorliegen.
- 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/00016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D1/14 C11D3/33 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 513 948 A (GRACE W R & CO) 19 November 1992 see page 4, line 17 - line 56; example VII ---	1, 3, 4, 7-10
X	EP 0 561 464 A (UNILEVER NV ; UNILEVER PLC (GB)) 22 September 1993 see example 1 ---	1-4, 7-10
X	WO 95 16767 A (PROCTER & GAMBLE) 22 June 1995 see example 1 ---	1-4, 7-10
X	EP 0 261 874 A (PROCTER & GAMBLE ; PROCTER & GAMBLE EUROP (BE)) 30 March 1988 see example 1 ---	1, 3, 9
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 May 1998

Date of mailing of the international search report

09/06/1998

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

Ainscow, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/00016

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 808 328 A (FLOHR KEITH W) 28 February 1989 see column 4, line 42 - line 53 ---	1,3,9
A	DE 37 39 610 A (BASF AG) 1 June 1989 ---	1-11
A	US 5 318 726 A (ROSSMAIER HENRY ET AL) 7 June 1994 ---	1-11
P,A	EP 0 757 094 A (BAYER AG) 5 February 1997 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00016

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0513948	A	19-11-1992	NONE		
EP 0561464	A	22-09-1993	AU 3534593 A BR 9301243 A CA 2091825 A JP 6100898 A		23-09-1993 28-09-1993 21-09-1993 12-04-1994
WO 9516767	A	22-06-1995	CA 2177681 A CN 1137287 A EP 0734434 A JP 9506661 T US 5595681 A		22-06-1995 04-12-1996 02-10-1996 30-06-1997 21-01-1997
EP 0261874	A	30-03-1988	AU 622396 B AU 7880787 A CA 1290218 A DK 497587 A EP 0261718 A EP 0262112 A FI 874125 A, B HK 54393 A IE 60580 B IE 60399 B JP 2111488 C JP 8019437 B JP 63146998 A KR 9508565 B MX 169151 B US 4769172 A		09-04-1992 24-03-1988 08-10-1991 23-03-1988 30-03-1988 30-03-1988 23-03-1988 11-06-1993 27-07-1994 13-07-1994 21-11-1996 28-02-1996 18-06-1988 03-08-1995 23-06-1993 06-09-1988
US 4808328	A	28-02-1989	NONE		
DE 3739610	A	01-06-1989	NONE		
US 5318726	A	07-06-1994	DE 4024552 A WO 9202489 A EP 0541614 A		06-02-1992 20-02-1992 19-05-1993
EP 0757094	A	05-02-1997	DE 19528059 A AU 6067796 A		06-02-1997 06-02-1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0757094	A	CA 2182158 A	01-02-1997
		CZ 9602257 A	12-02-1997
		HU 9602096 A	28-04-1997
		JP 9048995 A	18-02-1997
		NO 963190 A	03-02-1997
		PL 315446 A	03-02-1997

PCT/EP 98/00016

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00016

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 808 328 A (FLOHR KEITH W) 28.Februar 1989 siehe Spalte 4, Zeile 42 - Zeile 53 ---	1,3,9
A	DE 37 39 610 A (BASF AG) 1.Juni 1989 ---	1-11
A	US 5 318 726 A (ROSSMAIER HENRY ET AL) 7.Juni 1994 ---	1-11
P,A	EP 0 757 094 A (BAYER AG) 5.Februar 1997 -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0513948 A	19-11-1992	KEINE	
EP 0561464 A	22-09-1993	AU 3534593 A BR 9301243 A CA 2091825 A JP 6100898 A	23-09-1993 28-09-1993 21-09-1993 12-04-1994
WO 9516767 A	22-06-1995	CA 2177681 A CN 1137287 A EP 0734434 A JP 9506661 T US 5595681 A	22-06-1995 04-12-1996 02-10-1996 30-06-1997 21-01-1997
EP 0261874 A	30-03-1988	AU 622396 B AU 7880787 A CA 1290218 A DK 497587 A EP 0261718 A EP 0262112 A FI 874125 A,B HK 54393 A IE 60580 B IE 60399 B JP 2111488 C JP 8019437 B JP 63146998 A KR 9508565 B MX 169151 B US 4769172 A	09-04-1992 24-03-1988 08-10-1991 23-03-1988 30-03-1988 30-03-1988 23-03-1988 11-06-1993 27-07-1994 13-07-1994 21-11-1996 28-02-1996 18-06-1988 03-08-1995 23-06-1993 06-09-1988
US 4808328 A	28-02-1989	KEINE	
DE 3739610 A	01-06-1989	KEINE	
US 5318726 A	07-06-1994	DE 4024552 A WO 9202489 A EP 0541614 A	06-02-1992 20-02-1992 19-05-1993
EP 0757094 A	05-02-1997	DE 19528059 A AU 6067796 A	06-02-1997 06-02-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00016

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0757094 A		CA 2182158 A	01-02-1997
		CZ 9602257 A	12-02-1997
		HU 9602096 A	28-04-1997
		JP 9048995 A	18-02-1997
		NO 963190 A	03-02-1997
		PL 315446 A	03-02-1997
