

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

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : 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).		

(54) Title: SURFACE-CLEANING METHOD**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON OBERFLÄCHEN**(57) Abstract**

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.

(57) Zusammenfassung

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 Polyaminoäure, ein Emulgator oder ein Gemisch beider eingesetzt wird.

(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*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

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	Aserbaidschan	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	Mauritanien	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		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		

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 5 vegetabilischen Fasern, z.B. Geweben, Textilien oder Altpapier, insbesondere von Membranoberflächen, durch Ablösen oder Auflösen von organischen und anorganischen Verunreinigungen durch einen einfachen Spülvorgang.

10 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. 15 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.

20 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 25 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.

30 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 Reingungsmitteln 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 Komplexiermittel 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 insbesonders allen Membranreinigern, die ein breites Einsatzfeld abdecken, ist gemeinsam, daß sie aus einer komplexen Mischung verschiedenster Reinigungsschemikalien und Hilfsstoffe aufgebaut sind, für eine effektive

- 3 -

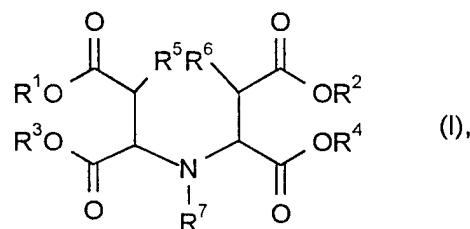
Reinigung meistens sogar eine Spülprozedur mit verschiedenen Reinigungsmitteln in einer bestimmten Reihenfolge erfolgen muß. Insbesondere enthalten die meisten konfektionierten Membranreiniger Phosphate oder Phosphonate zur Verbesserung der Membranreinigungsleistung.

5

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

i) Iminodibernsteinsäure 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

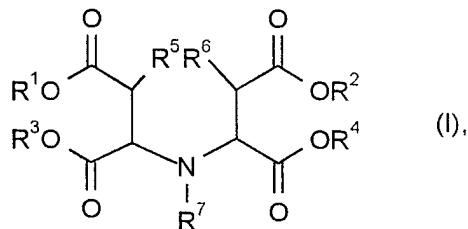
enthält,

5 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.

10 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

15

i) Iminodibernsteinsäure der Formel (I)



20

in der

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH₄, H₃NCH₂CH₂OH, H₂N(CH₂CH₂OH)₂ oder HN(CH₂CH₂OH)₃ bedeuten,

25

R⁵ und R⁶ 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,

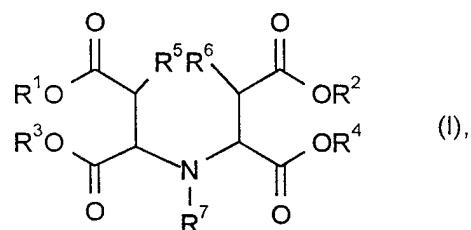
5 ii) Polyaminosäure oder

iii) Emulgator

enthält und als Lösungsmittel Wasser oder ein Gemisch von Wasser und einem C_1 - C_4 -10 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 15 Reihe

i) Iminodibenzsteinsäure der Formel (I)



20

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,

25

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

- 6 -

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

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.

10 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.

15 Die erfindungsgemäß einzusetzenden Iminodibernsteinsäuren der Formel (I) werden in wässriger Lösung eingesetzt.

20 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.

25 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 $H_3NCH_2CH_2OH$.

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

- 7 -

säure, Asparagin, Weinsäure, Hydroxyasparaginsäure, Kondensate der Asparaginsäure usw. oder deren Salzen mit den oben angegebenen Kationen R¹ bis R⁴. 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.

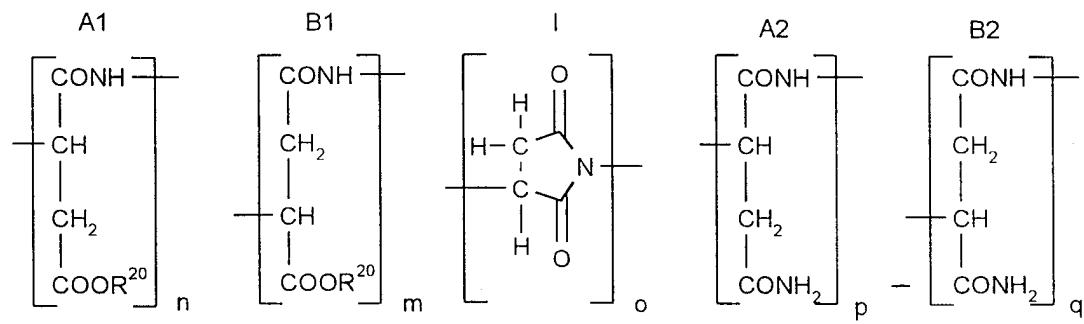
Bei den erfindungsgemäßen Polyaminosäuren handelt es sich z.B. um Homo- und Copolymere aus Lysin, Glutaminsäure, Alanin und Asparaginsäure und um Proteinhydrolysate.

15

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.

20

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:



25

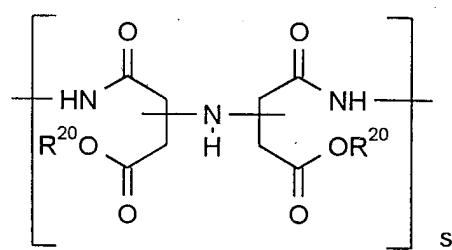
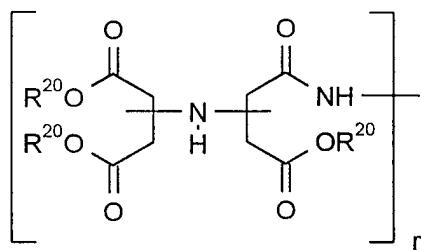
α

β

α

β

- 8 -



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 C_8-C_{25} -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, insbesonders 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), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN), Polysulfon.

20 Die zu reinigende Membran oder das zu reinigende Membranmodul wird mit einer wässrigen, wässrig-alkoholischen, wässrig-ketonischen oder wässrig-alkoholisch-ketonischen Lösung des Emulgators, der Iminocarbonsäure, der Polyaminosäure oder eines Gemisches davon, gegebenenfalls unter Zusatz handelsüblicher Waschmittelenzyme, wie beispielsweise Proteasen, Lipasen oder Amylasen so behandelt, daß eine solche Lösung über die Membranoberfläche bzw. durch das Membranmodul hindurch 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 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.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel geschieht durch einfaches
5 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 angege-
benen 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 ent-
halten wie z. B. Enzyme, Alkohole, Lösungsvermittler sowie Hilfs- und Duftstoffe.

20 Die Reinigungsleistung der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel sei an folgenden Bei-
spielen demonstriert:

Beispiel 1

Eine wäßrige Lösung, bestehend aus 30 Gew.-% H₂SO₄, 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 Na₂SO₄, 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 Na₂SO₄, 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..

15

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 Na₂SO₄, 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.

20

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

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

10

Eine wäßrige Lösung eines optischen Aufhellers, die mit Entschäumerschmier 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.

15

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, 20 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.

25

Vergleichsbeispiel 3

30

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.

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.

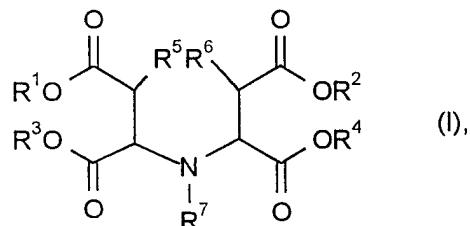
30

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

10

i) Iminodibernsteinsäure der Formel (I)



15

in der

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH_4 , $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ oder $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ bedeuten,

20

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

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,

25

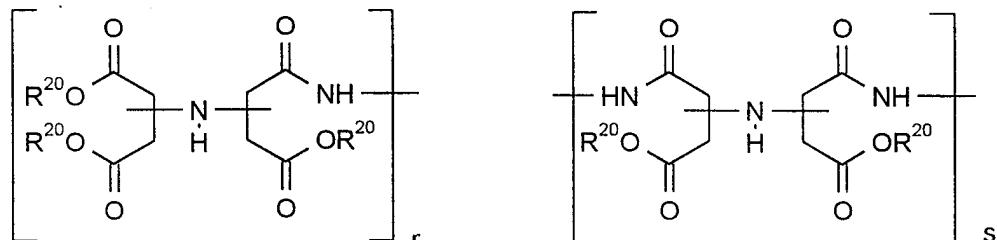
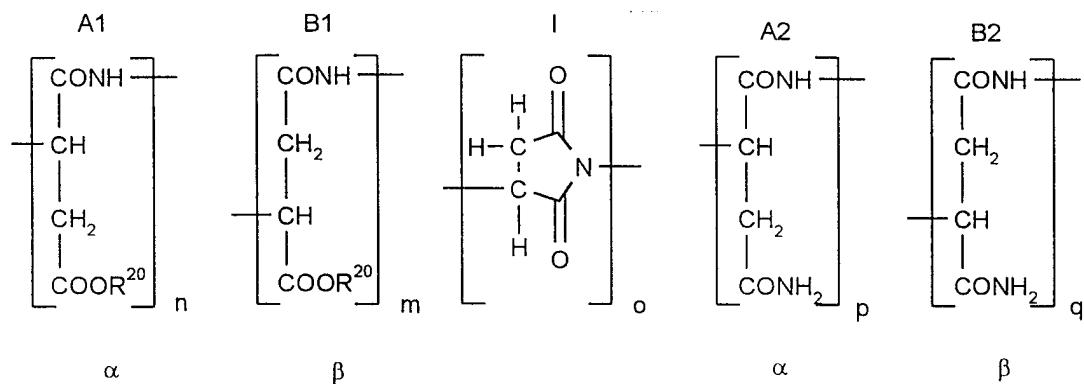
ii) Polyaminosäure oder

- 17 -

iii) Emulgator

eingesetzt wird.

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



10

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,

20

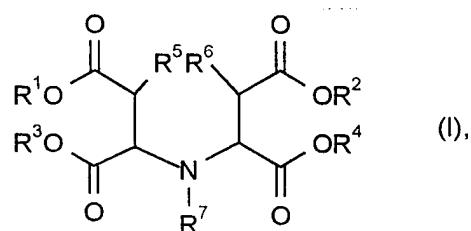
- r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 oder 2 steht,
- s für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht und
- 5 n + m + o + p + q \leq 300, wobei die Indices n, m, o, p, q, r und s angeben, wieviele Einheiten im Polymer, gegebenenfalls statistisch verteilt, enthalten sind.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 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, Polyphenylsulfonen, Polyphenylenethern, Polyphenylsulfon-estern, Polyphenylenetherestern, Keramik, SiO₂, Kohlenstoff, Polypiperazin-amiden, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril und Polysulfonen besteht.
- 25 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.

- 19 -

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) Iminodibernsteinsäure 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

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

- 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.
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.

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

Inte. onal 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	23-09-1993	BR 9301243 A	28-09-1993
		CA 2091825 A	21-09-1993	JP 6100898 A	12-04-1994
WO 9516767	A 22-06-1995	CA 2177681 A	22-06-1995	CN 1137287 A	04-12-1996
		EP 0734434 A	02-10-1996	JP 9506661 T	30-06-1997
		US 5595681 A	21-01-1997		
EP 0261874	A 30-03-1988	AU 622396 B	09-04-1992	AU 7880787 A	24-03-1988
		CA 1290218 A	08-10-1991	CA 497587 A	23-03-1988
		DK 0261718 A	30-03-1988	EP 0262112 A	30-03-1988
		EP 874125 A, B	23-03-1988	FI 54393 A	11-06-1993
		HK 60580 B	27-07-1994	IE 60399 B	13-07-1994
		JP 2111488 C	21-11-1996	JP 8019437 B	28-02-1996
		JP 63146998 A	18-06-1988	KR 9508565 B	03-08-1995
		MX 169151 B	23-06-1993	US 4769172 A	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	06-02-1992	WO 9202489 A	20-02-1992
		EP 0541614 A	19-05-1993		
EP 0757094	A 05-02-1997	DE 19528059 A	06-02-1997	AU 6067796 A	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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/00016

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D1/14 C11D3/33 C11D3/37

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

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	EP 0 513 948 A (GRACE W R & CO) 19.November 1992 siehe Seite 4, Zeile 17 – Zeile 56; Beispiel VII ---	1,3,4, 7-10
X	EP 0 561 464 A (UNILEVER NV ;UNILEVER PLC (GB)) 22.September 1993 siehe Beispiel 1 ---	1-4,7-10
X	WO 95 16767 A (PROCTER & GAMBLE) 22.Juni 1995 siehe Beispiel 1 ---	1-4,7-10
X	EP 0 261 874 A (PROCTER & GAMBLE ;PROCTER & GAMBLE EUROP (BE)) 30.März 1988 siehe Beispiel 1 ---	1,3,9 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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 Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20.Mai 1998

09/06/1998

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

Ainscow, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. 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	23-09-1993	
		BR	9301243 A	28-09-1993	
		CA	2091825 A	21-09-1993	
		JP	6100898 A	12-04-1994	
WO 9516767 A	22-06-1995	CA	2177681 A	22-06-1995	
		CN	1137287 A	04-12-1996	
		EP	0734434 A	02-10-1996	
		JP	9506661 T	30-06-1997	
		US	5595681 A	21-01-1997	
EP 0261874 A	30-03-1988	AU	622396 B	09-04-1992	
		AU	7880787 A	24-03-1988	
		CA	1290218 A	08-10-1991	
		DK	497587 A	23-03-1988	
		EP	0261718 A	30-03-1988	
		EP	0262112 A	30-03-1988	
		FI	874125 A, B	23-03-1988	
		HK	54393 A	11-06-1993	
		IE	60580 B	27-07-1994	
		IE	60399 B	13-07-1994	
		JP	2111488 C	21-11-1996	
		JP	8019437 B	28-02-1996	
		JP	63146998 A	18-06-1988	
		KR	9508565 B	03-08-1995	
		MX	169151 B	23-06-1993	
		US	4769172 A	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	06-02-1992	
		WO	9202489 A	20-02-1992	
		EP	0541614 A	19-05-1993	
EP 0757094 A	05-02-1997	DE	19528059 A	06-02-1997	
		AU	6067796 A	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