

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b><br><b>C11D 17/00, 1/86, 3/39 // 1:22, 1:62, 1:66</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/36502</b><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Juli 1999 (22.07.99)                                                                                                                                                                                                                                   |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/00037<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 7. Januar 1999 (07.01.99)<br><br><b>(30) Prioritätsdaten:</b><br>198 01 086.9      14. Januar 1998 (14.01.98)      DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL<br>KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];<br>Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> PI SUBIRANA, Rafael<br>[ES/ES]; Roger de Flor, 10, 8 <sup>o</sup> -2 <sup>a</sup> , E-08400 Granollers (ES).<br>BIGORRA, Joaquín [ES/ES]; Calassanc Duran, 41 Esc. E<br>4 <sup>o</sup> -1 <sup>a</sup> , E-08203 Sabadell (ES). BONASTRE GILABERT,<br>Nuria [ES/ES]; Galicia, 9, E-08210 Barberá del Vallés (ES).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> US, europäisches Patent (AT, BE, CH,<br>CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,<br>PT, SE).<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i><br><i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i><br><i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i><br><i>eintreffen.</i> |
| <b>(54) Title:</b> AQUEOUS BLEACHING AGENTS IN THE FORM OF A MICROEMULSION<br><br><b>(54) Bezeichnung:</b> WÄSSRIGE BLEICHMITTEL IN MIKROEMULSIONSFORM<br><br><b>(57) Abstract</b><br><br>The invention relates to novel aqueous bleaching agents in the form of a microemulsion, containing a) hydrogen peroxide and b) a ternary emulsifier mixture consisting of b1) esterquats, b2) alkyl- and/or alkenyl oligoglycosides and b3) alkyl benzene sulphonates. These preparations are not only excellent bleaches and disinfectants but are also stable in storage, even if they contain over 20 wt.% hydrogen peroxide in relation to the non-aqueous part.<br><br><b>(57) Zusammenfassung</b><br><br>Vorgeschlagen werden neue wässrige Bleichmittel in Mikroemulsionsform, enthaltend (a) Wasserstoffperoxid und, (b) eine ternäre Emulgatormischung bestehend aus, (b1) Esterquats, (b2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und, (b3) Alkylbenzolsulfonaten. Die Zubereitungen besitzen nicht nur eine ausgezeichnete Bleich- und Desinfektionswirkung, sie sind zudem auch bei Wasserstoffperoxidgehalten – bezogen auf den nicht wässrigen Anteil – oberhalb von 20 Gew.-% lagerstabil. |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

### **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                      |    |                                   |    |                                                 |    |                                |

## Wäßrige Bleichmittel in Mikroemulsionsform

---

### Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft wäßrige Bleichmittel in Mikroemulsionsform, enthaltend Wasserstoffperoxid und eine ternäre Emulgatormischung.

### Stand der Technik

Zur Reinigung harter Oberflächen werden insbesondere im Sanitärbereich Zubereitungen verwendet, die gleichzeitig eine bleichende und desinfizierende Wirkung entfalten. Zu diesem Zweck werden neben Hypochloritlaugen insbesondere auch wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen eingesetzt, welchen als reinigende und emulgierende Komponenten Tenside zugesetzt werden.

Zubereitungen dieser Art werden beispielsweise in den folgenden Druckschriften beschrieben: **EP-A 0415652**, **EP-B 0431747**, **EP-A 0463801**, **EP-A 0463802**, **EP-A 0694607**, **EP-B 0530949** (Clorox), **EP-A 0745664** (Eka), **EP-B 0332259**, **EP-B 0468103**, **EP-A 0751214**, **EP-A 0776966**, **EP-A 0790297**, **EP-A 0794245** (Procter & Gamble) und **EP-B 0687293** (Unilever).

Aus anwendungstechnischen Gründen ist es wünschenswert, den Wasserstoffperoxidgehalt so hoch wie möglich einzustellen, in der Praxis stößt dies jedoch auf Probleme, da Zubereitungen mit mehr als 5 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}_2$  – bezogen auf die Mittel – insbesondere bei Temperaturlagerung nicht ausreichend stabil sind, d.h. daß deren Anfangsviskosität im Lauf der Lagerung entweder zusammenbricht oder stark ansteigt. Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, wäßrige Bleichmittel mit hohem Wasserstoffperoxidgehalt zur Verfügung zu stellen, die eine ausreichend hohe und weitgehend stabile Viskosität aufweisen und dabei gleichzeitig über ein ausgezeichnetes Reinigungsvermögen verfügen.

**Beschreibung der Erfindung**

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Bleichmittel in Mikroemulsionsform, enthaltend

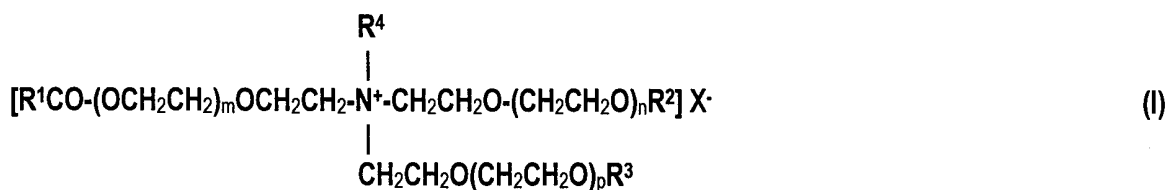
- (a) Wasserstoffperoxid und
- (b) eine ternäre Emulgatormischung bestehend aus
  - (b1) Esterquats,
  - (b2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und
  - (b3) Alkylbenzolsulfonaten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zubereitung der genannten Art, die als Emulgatoren eine ternäre Mischung aus speziellen kationischen, nichtionischen und anionischen Emulgatoren enthalten und in Form von Mikroemulsionen vorliegen, auch bei Einsatz von großen Mengen, beispielsweise 5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Zubereitungen (bzw. 20 bis 40 Gew.-% Wasserstoffperoxid – bezogen auf den nicht wäßrigen Anteil) – neben der gewünschten Bleich- und Desinfektionswirkung auch eine ausreichend hohe und konstante Viskosität aufweisen.

**Esterquats**

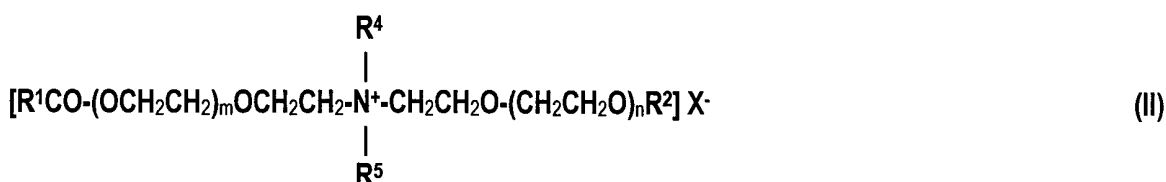
Unter der Bezeichnung „Esterquats“ (Komponente b1) werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden. Es handelt sich dabei um bekannte Stoffe, die man nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Internationale Patentanmeldung **WO 91/01295** (Henkel) verwiesen, nach der man Triethanolamin in Gegenwart von unterphosphoriger Säure mit Fettsäuren partiell verestert, Luft durchleitet und anschließend mit Dimethylsulfat oder Ethylenoxid quaterniert. Aus der Deutschen Patentschrift **DE-C1 4308794** (Henkel) ist überdies ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats bekannt, bei dem man die Quaternierung von Triethanolaminestern in Gegenwart von geeigneten Dispergatoren, vorzugsweise Fettalkoholen, durchführt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von R.Puchta et al. in **Tens.Surf.Det.**, **30**, 186 (1993), M.Brock in **Tens.Surf.Det.** **30**, 394 (1993), R.Lagerman et al. in **J.Am.Oil.Chem.Soc.**, **71**, 97 (1994) sowie I.Shapiro in **Cosm.Toil.** **109**, 77 (1994) erschienen.

Die quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalze folgen der Formel (I),



in der  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $R^1CO$ ,  $R^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(CH_2CH_2O)_qH$ -Gruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,  $q$  für Zahlen von 1 bis 12 und  $X$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht. Typische Beispiele für Esterquats, die im Sinne der Erfindung Verwendung finden können, sind Produkte auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Isostearinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Arachinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung natürlicher Fette und Öle anfallen. Vorzugsweise werden technische  $C_{12/18}$ -Kokosfettsäuren und insbesondere teilgehärtete  $C_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäuren sowie elaidinsäurereiche  $C_{16/18}$ -Fettsäureschnitte eingesetzt. Zur Herstellung der quaternierten Ester können die Fettsäuren und das Triethanolamin im molaren Verhältnis von 1,1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt werden. Im Hinblick auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der Esterquats hat sich ein Einsatzverhältnis von 1,2 : 1 bis 2,2 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1,9 : 1 als besonders vorteilhaft erwiesen. Die bevorzugten Esterquats stellen technische Mischungen von Mono-, Di- und Triestern mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,5 bis 1,9 dar und leiten sich von technischer  $C_{16/18}$ -Talg- bzw. Palmfettsäure (Iodzahl 0 bis 40) ab. Aus anwendungstechnischer Sicht haben sich quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze der Formel (I) als besonders vorteilhaft erwiesen, in der  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für  $R^1CO$ ,  $R^3$  für Wasserstoff,  $R^4$  für eine Methylgruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  für 0 und  $X$  für Methylsulfat steht.

Neben den quaternierten Fettsäuretriethanolaminestersalzen kommen als Esterquats ferner auch quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen der Formel (II) in Betracht,



in der  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff oder  $R^1CO$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $X$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Als weitere Gruppe geeigneter Esterquats sind schließlich die quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen der Formel (III) zu nennen,



in der  $R^1CO$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff oder  $R^1CO$ ,  $R^4$ ,  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $X$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Hinsichtlich der Auswahl der bevorzugten Fettsäuren und des optimalen Veresterungsgrades gelten die für (I) genannten Beispiele auch für die Esterquats der Formeln (II) und (III). Üblicherweise gelangen die Esterquats in Form 50 bis 90 Gew.-%iger alkoholischer Lösungen in den Handel, die bei Bedarf problemlos mit Wasser verdünnt werden können.

#### Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside (Komponente b2) stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (IV) folgen,



in der  $R^8$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $G$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel (IV) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,4 und 1,6 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^8$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der

Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>8</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

#### Alkylbenzolsulfonate

Alkylbenzolsulfonate, die die Komponente (b3) bilden, stellen anionische Tenside dar, die der Formel (V) folgen,



(V)

in der R<sup>9</sup> für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Dodecylbenzolsulfonat, Tetradecylbenzolsulfonat, Hexadecylbenzolsulfonat und Octadecylbenzolsulfonat sowie deren technische Gemische in Form der Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Ammoniumsalze.

#### Bleichmittelzusammensetzung

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, enthalten die Bleichmittel - bezogen auf den nicht wässrigen Anteil - 20 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 40 bis 80, vorzugsweise 50 bis 70 Gew.-% Tenside. Besonders bevorzugt sind Zubereitungen, enthaltend - wieder bezogen auf den nicht wässrigen Anteil -

- (a) 20 bis 40, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- (b1) 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 28 Gew.-% Esterquats,
- (b2) 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 28 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und
- (b3) 20 bis 30, vorzugsweise 22 bis 28 Gew.-% Alkylbenzolsulfonate

mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen. In der Regel weisen die Zubereitungen einen wäßrigen Anteil von 50 bis 90 und vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% auf. Die Herstellung der Mischungen kann beispielsweise dergestalt erfolgen, daß man die wäßrigen Emulgatoren, beispielsweise in Form 30 bis 60 Gew.-%iger Lösungen oder Pasten, vorlegt, auf 70 bis 80°C erwärmt, homogenisiert und während des Abkühlens in die erhaltene Mikroemulsion die wäßrige, beispielsweise 35 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung einrührt. Es werden Mikroemulsionen erhalten, die eine Tröpfchengröße unterhalb von 100 µm aufweisen. Eine typische Mikroemulsion der Erfindung weist folgende Zusammensetzung auf:

- (a) 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- (b1) 3 bis 10, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Esterquats,
- (b2) 3 bis 10, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Alkyloligoglucoside,
- (b3) 3 bis 10, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% Alkylbenzolsulfonate und
- (c) 0 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% Hilfs- und Zusatzstoffe

sowie Wasser ad 100 Gew.-%.

### **Gewerbliche Anwendbarkeit**

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Bleichmittel weisen eine Viskosität auf, die einerseits hoch genug ist, um ein einfaches Dosieren zu gewährleisten, andererseits so niedrig ist, daß die Zubereitungen pumpbar sind. Gegenüber anderen Produkten des Stands der Technik, die eine vergleichbar hohe Wasserstoffperoxidkonzentration aufweisen, zeichnen sie sich durch eine besonders hohe Lagerstabilität aus. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von ternären Mischungen bestehend aus Esterquats, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Alkylbenzolsulfonaten als Emulgatoren zur Herstellung von Bleichmitteln mit einem Mindestgehalt von - bezogen auf den nicht wäßrigen Anteil - 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid.

### **Hilfs- und Zusatzstoffe**

Als Hilfs- und Zusatzstoffe, die die Zubereitungen weiterhin enthalten können, kommen beispielsweise weitere peroxidstabile Tenside bzw. Hydrotrope in Betracht, wie etwa Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Xylolsulfonate, Sarkosinate, Tauride, Isethionate, Sulfosuccinate, Betaine, Zuckerester, Fettalkoholpolyglycolether, Fettsäuren, Seifen und (Alkanol)Amine. Vorzugsweise macht die Summe dieser zusätz-

lichen Tenside höchstens 10 Gew.-% der Gesamtmenge an Tensiden in der Rezeptur aus. Die Mitverwendung von C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-, vorzugsweise C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholpolyglycolethern mit Ethoxylierungsgraden im Bereich von 1 bis 10 in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-% ist dabei besonders bevorzugt. Darüber hinaus können die Mittel peroxidstabile Duftstoffe, optische Aufheller, Farbstoffe und Pigmente in Mengen von insgesamt 0,01 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten. Zu den als peroxidbeständig bekannten Duftstoffen zählen beispielsweise monocyclische und bicyclische Monoterpenalkohole sowie deren Ester mit Essig- oder Propionsäure (z.B. Isoborneol, Dihydroterpenöl, Isobornylacetat, Dihydroterpenylacetat). Bei den optischen Aufhellern kann es sich beispielsweise um das Kalisalz der 4,4'-bis-(1,2,3-Triazolyl)-(2-)-Stilbin-2,2-sulfonsäure handeln, das unter der Marke Phorwite® BHC 766 vertrieben wird. Als Farbpigmente kommen u.a. grüne Chlorophthalocyanine (Pigmosol® Green, Hostaphine® Green) oder gelbes Solar Yellow® BG 300 (Sandoz) in Frage. Als Sequestriermittel können des weiteren Elektrolytsalze in Mengen von 0,1 bis 2 und vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-% enthalten sein, bei denen es sich um Polyacrylate, Carbonate, Silicate, Phosphate, Aminoxydphosphonate und Ligninsulfonate sowie deren Gemische handeln kann.

## Beispiele

Durch Vermischen verschiedener Mikroemulsionsphasen mit jeweils 27 Gew.-% Aktivsubstanz mit 35 Gew.-%igen Wasserstoffperoxid wurden 6 Bleichmittel hergestellt. Die Viskosität der Zubereitungen wurde nach der Brookfield-Methode in einem RVF-Viskosimeter (20° bzw. 40°C, Spindel 1, 10 Upm) bestimmt und die Stabilität nach einer Lagerzeit von 1 bis 2 Monaten bei 20 bzw. 40°C beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Mischungen 1 und 2 sind erfindungsgemäß, die Mischungen V1 bis V4 dienen zum Vergleich

**Tabelle 1**  
Wäßrige Bleichmittel (Mengenangaben als Gew.-%)

| Zusammensetzung / Performance                                         | 1    | 2    | V1   | V2   | V3   | V4   |
|-----------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Phase I (75 Gew.-%)                                                   |      |      |      |      |      |      |
| - Dipalmitettsäuretriethanolaminester, methylquaterniert, Methosulfat | 6,0  | 8,0  | 12,0 | -    | 6,0  | 6,0  |
| - Kokosalkylglucosid                                                  | 6,0  | 6,0  | -    | -    | 14,0 | -    |
| - Dodecylbenzolsulfonat-Natriumsalz                                   | 8,0  | 6,0  | 8,0  | 8,0  | -    | 14,0 |
| - Kokosalkohol+3EO                                                    | 3,0  | 3,0  | 3,0  | 3,0  | 3,0  | 3,0  |
| - Triethanolamin                                                      | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 4,0  | 4,0  |
| - Wasser                                                              | 73,0 |      |      |      |      |      |
| Phase II (25 Gew.-%)                                                  |      |      |      |      |      |      |
| - Wasserstoffperoxid                                                  | 35,0 |      |      |      |      |      |
| - Wasser                                                              | 65,0 |      |      |      |      |      |
| Viskosität [cps]                                                      |      |      |      |      |      |      |
| - nach 1 Monat, 20°C                                                  | 1200 | 1800 | 1000 | 1100 | 1100 | 800  |
| - nach 1 Monaten, 40°C                                                | 2400 | 2100 | 1500 | 1400 | 1300 | 1100 |
| - nach 2 Monaten, 40°C                                                | 2000 | 2100 | *    | *    | *    | *    |

\*) zweiphasig

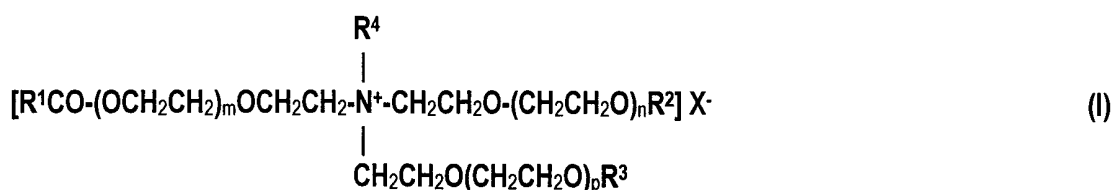
## Patentansprüche

---

1. Wäßrige Bleichmittel in Mikroemulsionsform, enthaltend

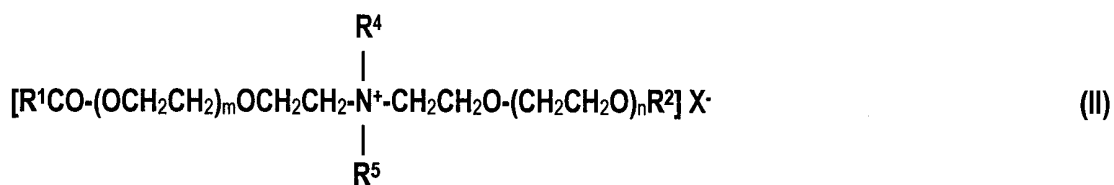
- (a) Wasserstoffperoxid und
- (b) eine ternäre Emulgatormischung, bestehend aus
  - (b1) Esterquats,
  - (b2) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und
  - (b3) Alkylbenzolsulfonaten.

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Esterquats der Formel (I) enthalten,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{H}$ -Gruppe,  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12,  $q$  für Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

3. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Esterquats der Formel (II) enthalten,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

4. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Esterquats der Formel (III) enthalten,



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder  $\text{R}^1\text{CO}$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^6$  und  $\text{R}^7$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  $m$  und  $n$  in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 12 und  $\text{X}$  für Halogenid, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

5. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (IV) enthalten,



in der  $\text{R}^8$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{G}$  für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und  $p$  für Zahlen von 1 bis 10 steht.

6. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Alkylbenzolsulfonate der Formel (V) enthalten,



in der  $\text{R}^9$  für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $\text{Ph}$  für einen Phenylrest und  $\text{X}$  für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

7. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie - bezogen auf den nicht wäßrigen Anteil -

- (a) 20 bis 60 Gew.-% Wasserstoffperoxid und
- (b) 40 bis 80 Gew.-% Tenside

enthalten.

8. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie - bezogen auf den nicht wäßrigen Anteil -

- (a) 20 bis 40 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
- (b1) 20 bis 30 Gew.-% Esterquats,
- (b2) 20 bis 30 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und
- (b3) 20 bis 30 Gew.-% Alkylbenzolsulfonate

mit der Maßgabe enthalten, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Tröpfchengröße unterhalb von 100 µm aufweisen.
10. Verwendung von ternären Mischungen bestehend aus Esterquats, Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und Alkylbenzolsulfonaten als Emulgatoren zur Herstellung von wäßrigen Bleichmitteln mit einem Mindestgehalt von 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid – bezogen auf den nicht wäßrigen Anteil.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ☐ national Application No.

PCT/EP 99/00037

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D17/00 C11D1/86 C11D3/39 //C11D1:22,C11D1:62,  
C11D1:66

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. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P,X<br>P,A | DE 197 15 836 C (HENKEL KGAA) 23 July 1998<br>see page 4, line 44 - line 45<br>see claims 1-6<br>---                                           | 1-6<br>7-10           |
| A          | EP 0 790 297 A (PROCTER & GAMBLE)<br>20 August 1997<br>cited in the application<br>see page 7, line 42 - line 44; claim 1<br>---               | 1,6                   |
| A          | EP 0 776 966 A (PROCTER & GAMBLE)<br>4 June 1997<br>cited in the application<br>see claims 1-8<br>see page 4, line 52 - page 6, line 28<br>--- | 1-4,6                 |
| A          | EP 0 687 727 A (PROCTER & GAMBLE)<br>20 December 1995<br>see claim 1; examples<br>---                                                          | 1                     |
| -/--       |                                                                                                                                                |                       |

☒ 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

7 May 1999

Date of mailing of the international search report

25/05/1999

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

Serbetsoglou, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/00037

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

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                             | Relevant to claim No. |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A        | EP 0 751 214 A (PROCTER & GAMBLE)<br>2 January 1997<br>cited in the application<br>see page 6, line 3 - page 8, line 24<br>--- | 1                     |
| A        | EP 0 431 747 A (THE CLOROX CO. )<br>12 June 1991<br>cited in the application<br>see claims 1-10<br>---                         | 1                     |
| A        | DE 40 23 893 A (HENKEL KGAA. )<br>30 January 1992<br>see the whole document<br>---                                             | 1,5                   |
| A        | US 5 602 090 A (MELIKYAN ARMAN V. ET AL.)<br>11 February 1997<br>see claim 1<br>-----                                          | 1,6                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00037

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19715836 C                             | 23-07-1998          | EP 0872541 A               | 21-10-1998          |
| EP 0790297 A                              | 20-08-1997          | WO 9730139 A               | 21-08-1997          |
| EP 0776966 A                              | 04-06-1997          | AU 1025097 A               | 27-06-1997          |
|                                           |                     | CA 2239229 A               | 12-06-1997          |
|                                           |                     | JP 11500778 T              | 19-01-1999          |
|                                           |                     | WO 9720980 A               | 12-06-1997          |
| EP 0687727 A                              | 20-12-1995          | AU 703720 B                | 01-04-1999          |
|                                           |                     | AU 2593495 A               | 15-01-1996          |
|                                           |                     | JP 10503162 T              | 24-03-1998          |
|                                           |                     | WO 9535256 A               | 28-12-1995          |
| EP 0751214 A                              | 02-01-1997          | AU 6175096 A               | 05-02-1997          |
|                                           |                     | CA 2179936 A               | 28-12-1996          |
|                                           |                     | CA 2225804 A               | 23-01-1997          |
|                                           |                     | CZ 9704084 A               | 17-06-1998          |
|                                           |                     | EP 0751213 A               | 02-01-1997          |
|                                           |                     | EP 0735131 A               | 02-10-1996          |
|                                           |                     | PL 324399 A                | 25-05-1998          |
|                                           |                     | SK 174497 A                | 03-06-1998          |
|                                           |                     | WO 9702332 A               | 23-01-1997          |
| EP 0431747 A                              | 12-06-1991          | AT 145424 T                | 15-12-1996          |
|                                           |                     | CA 2030772 A               | 31-05-1991          |
|                                           |                     | DE 69029190 D              | 02-01-1997          |
|                                           |                     | DE 69029190 T              | 20-03-1997          |
|                                           |                     | ES 2095240 T               | 16-02-1997          |
|                                           |                     | JP 2866193 B               | 08-03-1999          |
|                                           |                     | JP 3182600 A               | 08-08-1991          |
|                                           |                     | US 5464552 A               | 07-11-1995          |
| DE 4023893 A                              | 30-01-1992          | AT 120230 T                | 15-04-1995          |
|                                           |                     | DE 59105013 D              | 27-04-1995          |
|                                           |                     | WO 9202607 A               | 20-02-1992          |
|                                           |                     | EP 0541589 A               | 19-05-1993          |
|                                           |                     | ES 2069898 T               | 16-05-1995          |
|                                           |                     | JP 5509343 T               | 22-12-1993          |
|                                           |                     | US 5271860 A               | 21-12-1993          |
| US 5602090 A                              | 11-02-1997          | NONE                       |                     |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00037

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D17/00 C11D1/86 C11D3/39 //C11D1:22,C11D1:62,  
C11D1:66

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter 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. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| P,X        | DE 197 15 836 C (HENKEL KGAA)<br>23. Juli 1998                                                                                                      | 1-6                |
| P,A        | siehe Seite 4, Zeile 44 - Zeile 45<br>siehe Ansprüche 1-6                                                                                           | 7-10               |
| A          | EP 0 790 297 A (PROCTER & GAMBLE)<br>20. August 1997<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 7, Zeile 42 - Zeile 44;<br>Anspruch 1               | 1,6                |
| A          | EP 0 776 966 A (PROCTER & GAMBLE)<br>4. Juni 1997<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche 1-8<br>siehe Seite 4, Zeile 52 - Seite 6, Zeile 28 | 1-4,6              |
|            | ---<br>-/--                                                                                                                                         |                    |



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

7. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/1999

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

Serbetsoglou, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie <sup>o</sup> | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A                      | EP 0 687 727 A (PROCTER & GAMBLE)<br>20. Dezember 1995<br>siehe Anspruch 1; Beispiele<br>---                                         | 1                  |
| A                      | EP 0 751 214 A (PROCTER & GAMBLE)<br>2. Januar 1997<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Seite 6, Zeile 3 - Seite 8, Zeile 24<br>--- | 1                  |
| A                      | EP 0 431 747 A (THE CLOROX CO. )<br>12. Juni 1991<br>in der Anmeldung erwähnt<br>siehe Ansprüche 1-10<br>---                         | 1                  |
| A                      | DE 40 23 893 A (HENKEL KGAA. )<br>30. Januar 1992<br>siehe das ganze Dokument<br>---                                                 | 1,5                |
| A                      | US 5 602 090 A (MELIKYAN ARMAN V. ET AL.)<br>11. Februar 1997<br>siehe Anspruch 1<br>-----                                           | 1,6                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00037

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19715836 C                                      | 23-07-1998                    | EP 0872541 A                      | 21-10-1998                    |
| EP 0790297 A                                       | 20-08-1997                    | WO 9730139 A                      | 21-08-1997                    |
| EP 0776966 A                                       | 04-06-1997                    | AU 1025097 A                      | 27-06-1997                    |
|                                                    |                               | CA 2239229 A                      | 12-06-1997                    |
|                                                    |                               | JP 11500778 T                     | 19-01-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9720980 A                      | 12-06-1997                    |
| EP 0687727 A                                       | 20-12-1995                    | AU 703720 B                       | 01-04-1999                    |
|                                                    |                               | AU 2593495 A                      | 15-01-1996                    |
|                                                    |                               | JP 10503162 T                     | 24-03-1998                    |
|                                                    |                               | WO 9535256 A                      | 28-12-1995                    |
| EP 0751214 A                                       | 02-01-1997                    | AU 6175096 A                      | 05-02-1997                    |
|                                                    |                               | CA 2179936 A                      | 28-12-1996                    |
|                                                    |                               | CA 2225804 A                      | 23-01-1997                    |
|                                                    |                               | CZ 9704084 A                      | 17-06-1998                    |
|                                                    |                               | EP 0751213 A                      | 02-01-1997                    |
|                                                    |                               | EP 0735131 A                      | 02-10-1996                    |
|                                                    |                               | PL 324399 A                       | 25-05-1998                    |
|                                                    |                               | SK 174497 A                       | 03-06-1998                    |
|                                                    |                               | WO 9702332 A                      | 23-01-1997                    |
| EP 0431747 A                                       | 12-06-1991                    | AT 145424 T                       | 15-12-1996                    |
|                                                    |                               | CA 2030772 A                      | 31-05-1991                    |
|                                                    |                               | DE 69029190 D                     | 02-01-1997                    |
|                                                    |                               | DE 69029190 T                     | 20-03-1997                    |
|                                                    |                               | ES 2095240 T                      | 16-02-1997                    |
|                                                    |                               | JP 2866193 B                      | 08-03-1999                    |
|                                                    |                               | JP 3182600 A                      | 08-08-1991                    |
|                                                    |                               | US 5464552 A                      | 07-11-1995                    |
| DE 4023893 A                                       | 30-01-1992                    | AT 120230 T                       | 15-04-1995                    |
|                                                    |                               | DE 59105013 D                     | 27-04-1995                    |
|                                                    |                               | WO 9202607 A                      | 20-02-1992                    |
|                                                    |                               | EP 0541589 A                      | 19-05-1993                    |
|                                                    |                               | ES 2069898 T                      | 16-05-1995                    |
|                                                    |                               | JP 5509343 T                      | 22-12-1993                    |
|                                                    |                               | US 5271860 A                      | 21-12-1993                    |
| US 5602090 A                                       | 11-02-1997                    | KEINE                             |                               |