

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 291 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

23.06.1999 Patentblatt 1999/25

(51) Int. Cl.⁶: **C11D 3/00**, C11D 1/62

(21) Anmeldenummer: **98119569.6**

(22) Anmeldetag: **16.10.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **18.12.1997 DE 19756434**

(71) Anmelder: **Witco Surfactants GmbH**

D-36396 Steinau an der Strasse (DE)

(72) Erfinder:

- Euler, Axel
36396 Steinau an der Strasse (DE)
- Fender, Michael
63628 Bad Soden-Salmünster (DE)
- Köhle, Hans-Jürgen Dr.
36381 Schlüchtern (DE)
- Schiesser, Hans-Georg
63628 Bad Soden-Salmünster (DE)

(54) **Wässrige Weichspülmittel mit verbessertem Weichgriff**

(57) Die Erfindung betrifft wäßrige Wäscheweichspülmittel-Dispersionen auf Basis von quaternären Triethanolaminfettsäureestern mit einem definierten Verhältnis von Triethanolamin zu Fettsäure, wobei die Fettkomponente ein bestimmten Sättigungsgrad aufweist.

EP 0 924 291 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Weichspülmittel für Gewebe in Form von wäßrigen Emulsionen oder Dispersionen.

[0002] Beim Waschen von Textilien werden im letzten Waschgang bekannterweise sogenannte Weichspüler eingesetzt. Damit wird eine Verhärtung des Gewebes, die durch das Trocknen hervorgerufen wird, vermindert. Der Griff der so behandelten Textilien wie Hand- und Badetücher sowie Leib- und Bettwäsche wird angenehm beeinflusst.

[0003] Üblicherweise werden als Weichspüler kationische Verbindungen verwendet, beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen, die neben langkettigen Alkylresten auch Ester- oder Amidgruppen enthalten können, beispielsweise wie in US-PS 3 349 033, 3 644 203, 3 946 115, 3 997 453, 4 073 735, 4 119 545 usw. beschrieben. Diese Komponenten werden allein oder in Mischungen mit anderen kationenaktiven oder auch neutralen Substanzen in Form von wäßrigen Dispersionen dem Spülbad zugegeben.

[0004] Häufig eingesetzt werden Ammoniumverbindungen, die Esterbindungen enthalten wie beispielsweise in EP-A-0 239 910, US-PS 3 915 867, US-PS 4 137 180, US-PS 4 830 771 beschrieben.

[0005] Besonders weit verbreitet sind Esterverbindungen auf Basis von Triethanolamin wie N-methyl, N,N-bis(beta-C₁₄₋₁₈-acyloxyethyl), N-beta-hydroxyethyl ammonium methosulfat), die unter Handelsnamen wie TETRANYL[®] AT 75 (Warenzeichen der KAO Corp.), STEPANTEX[®] VRH 90 (Warenzeichen der Stepan Corp.) oder REWOQUAT[®] WE 18 (Warenzeichen der Witco Surfactants GmbH) vertrieben werden.

[0006] Obgleich diese kationischen Verbindungen wirksame Weichmacher bei der Verwendung im letzten Spülbad darstellen, weisen sie beim Gebrauch immer noch gewisse Nachteile auf.

[0007] Einer der Nachteile derartiger Mittel ist, daß das geforderte hohe Niveau von gleichzeitig gutem Rücknetzvermögen und weichem Griff der mit ihnen behandelten Textilien noch nicht befriedigend ist.

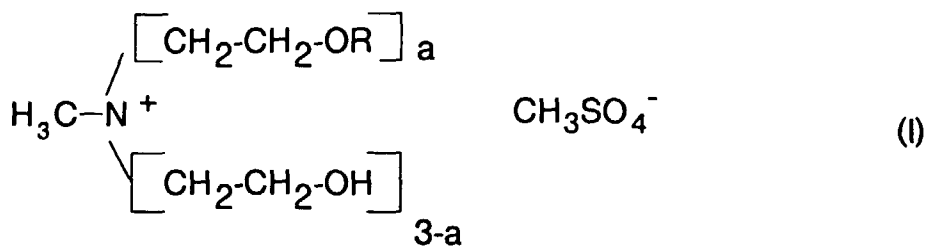
[0008] Unter Rücknetzvermögen wird im allgemeinen die Aufnahme von Feuchtigkeit durch die Faser verstanden. Ein mangelhaftes Rücknetzvermögen wirkt sich aber dort nachteilig aus, wo größere Mengen Feuchtigkeit von der Hautoberfläche aufgenommen werden sollen. z. B. bei Hand- oder Badetüchern sowie bei Leib- oder Bettwäsche.

[0009] Unter Verwendung an sich bekannter Verfahren (Batch- bzw. Kontiverfahren) können mit diesen Produkten stabile Weichspülmittel-Dispersionen hergestellt werden.

[0010] Aufgabe der Erfindung war es, die obengenannten Nachteile herkömmlicher Weichspülformulierungen zu überwinden und Wäscheweichspülmittel bereitzustellen, die neben guter biologischer Abbaubarkeit ein wesentlich verbessertes Niveau von gutem weichem Griff unter Beibehaltung eines guten Rücknetzvermögens aufweisen.

[0011] Die Aufgabe wurde gelöst durch Verwendung von quaternären Fettsäure-Aminalkohol-Estern aus Triethanolamin mit teilhydrierten Fettsäuren im Verhältnis von 1 : 1,6 bis 1 : 2 in Alkoholen bzw. Glykolen.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind daher wäßrige Weichspülmittel, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin R der Rest einer Fettsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und Jodzahlen im Bereich von 15-25 ist und a = 1, 2, 3 sein kann.

[0013] Die erfindungsgemäß mitverwendeten quaternären Verbindungen der allgemeinen Formel 1 werden nach den auf diesem Gebiet allgemein bekannten Verfahren durch Veresterung von Triethanolamin mit Fettsäure und anschließender Quaternierung hergestellt.

[0014] Als Fettkomponenten für die Veresterung bzw. Umesterung werden die auf diesem Gebiet bekannten und üblichen einbasischen Fettsäuren auf Basis natürlicher pflanzlicher und tierischer Öle mit insbesondere 14-18 Kohlenstoffatomen, eingesetzt, wie Talgfettsäuren und Palmfettsäuren bzw. deren Methyl- oder Ethylester.

[0015] Der Gehalt dieser Fettsäuren bzw. Fettsäureester an ungesättigten Anteilen, wird - soweit dies erforderlich ist - durch die bekannten katalytischen Hydrierverfahren auf Jodzahlen zwischen 15-25 eingestellt, oder durch Abmischung von vollhydrierten mit nichthydrierten Fettkomponenten erzielt.

[0016] Die Jodzahl, als Maßzahl für den durchschnittlichen Sättigungsgrad einer Fettsäure, ist die Jodmenge, welche von 100 g der Verbindung zur Absättigung der Doppelbindungen aufgenommen wird.

[0017] Erfindungsgemäß bevorzugt sind teilhydrierte Talgfettsäuren und Palmfettsäuren mit Jodzahlen zwischen 15-25. Sie sind handelsübliche Produkte und werden von verschiedenen Firmen unter deren jeweiligen Handelsnamen angeboten.

[0018] Die Veresterung oder Umesterung wird nach bekannten Verfahren durchgeführt. Hierbei wird das Triethanolamin mit der dem gewünschten Veresterungsgrad entsprechenden Menge an Fettsäure oder Fettsäureester, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, z. B. Methansulfonsäure, unter Stickstoff bei 160-240°C umgesetzt und das sich bildende Reaktionswasser bzw. der Alkohol kontinuierlich abdestilliert, wobei zur Vervollständigung der Reaktion gegebenenfalls der Druck vermindert werden kann.

[0019] Auch die anschließende Quaternierung erfolgt nach bekannten Verfahren. Erfindungsgemäß wird vorzugsweise so verfahren, daß der Ester, gegebenenfalls unter Mitverwendung eines Lösungsmittels, vorzugsweise mit insbesondere Isopropanol, Ethanol, 1,2-Propylenglykol und/oder Dipropylenglykol, bei 60-90 °C mit equimolaren Mengen des Quaternierungsmittels unter Rühren, gegebenenfalls unter Druck, versetzt wird und die Vervollständigung der Reaktion durch Kontrolle der Gesamtaminzahl überwacht wird.

[0020] Beispiele für die mitverwendeten Quaternierungsmittel sind kurzkettige Dialkylphosphate und -sulfate wie Diethylsulfat, Dimethylphosphat, Diethylphosphat, kurzkettige Halogenkohlenwasserstoffe; insbesondere wird erfindungsgemäß Dimethylsulfat verwendet.

[0021] Für die Herstellung der quaternären Ammoniumverbindungen wurden Triethanolamin (TEA) und Fettsäuren nach den üblichen Verfahren umgesetzt und quaterniert.

[0022] Als Fettsäuren wurden mitverwendet:

Fettsäure I:

[0023] Talgfettsäure mit einer Säurezahl von 200-210, einer Jodzahl von 15-25 und einer C-Kettenverteilung von

<C`16	ca. 2 %
C`16	ca. 26 %
C`16'	ca. 2 %
C`17	ca. 3 %
C`18	ca. 48 %
C`18'	ca. 15 %
C`18"	<1 %

Fettsäure II

[0024] Palmfettsäure mit einer Säurezahl von 205-215, einer Jodzahl von 15-25 und einer C-Kettenverteilung von

<C`16	ca. 3 %
C`16	ca. 47 %
C`16'	-
C`17	-
C`18	ca. 28 %
C`18'	ca. 17 %
C`18"	ca. 2 %
>C-18	ca. 2 %

Fettsäure III

[0025] Talgfettsäure mit einer Säurezahl von 200-210, einer Jodzahl von 45-55 und einer C-Kettenverteilung von

5

10

15

<C-16	ca. 4 %
C-16	ca. 26 %
C-16'	ca. 2 %
C-17	ca. 3 %
C-18	ca. 17 %
C-18'	ca. 41 %
C-18"	<4 %
>C-18	ca. 2 %

20 **[0026]** Quaterniert wurde mit Dimethylsulfat.

25

30

Komponente A:	TEA: Fettsäure I:	1 : 2
Komponente B:	TEA: Fettsäure I:	1 : 1,6
Komponente C:	TEA: Fettsäure II:	1 : 2
Komponente D:	TEA : Fettsäure II:	1 : 1,6
Komponente E:	TEA : Fettsäure III:	1 : 2
Komponente F:	TEA : Fettsäure III:	1 : 1,6

35

40

45

[0027] Die Herstellung der Weichspülmittel erfolgt durch Emulgieren oder Dispergieren der jeweiligen Einzelkomponenten in Wasser. Hierbei können die auf diesem Gebiet üblichen Verfahrensweisen angewendet werden.

[0028] Üblicherweise geht man dabei so vor, daß das bis auf ca. 10 °C unterhalb des Klarschmelzpunktes der Weichmacher vorgewärmte Wasser vorgelegt wird, unter gutem Rühren erst die Farbstofflösung, dann die gegebenenfalls erforderliche Antischaumemulsion und schließlich die klare Schmelze der einzelnen Weichmacher nacheinander eindispert wird. Nach Zugabe einer Teilmenge einer Elektrolytlösung wird ParfümöL zudosiert, nachfolgend die restliche Menge Elektrolytlösung, und danach läßt man unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die erfindungsgemäßen Weichspülmittel können dabei die angegebenen Komponenten innerhalb der auf diesem Gebiet üblichen Grenzen enthalten, wie beispielsweise 15-22 Gew.-% der Verbindungen der allgemeinen Formel (I); 2-5 Gew.-% eines Lösungsmittels wie insbesondere Isopropanol, Ethanol, Propylenglykol, Dipropylenglykol; 0,5-1,5 Gew.-% eines Alkali- und/oder Erdalkalisalzes; 0,5-1,5 Gew.-% ParfümöL und den Rest zu 100 Gew.-% (ad 100) Wasser.

[0029] Wie die zum bekannten Stand der Technik gehörenden Weichspülmittel werden die erfindungsgemäßen Weichspüler im Anschluß an den eigentlichen Waschvorgang im letzten Spülgang zugegeben. Die Anwendungskonzentration liegt nach dem Verdünnen mit Wasser je nach Anwendungsgebiet im Bereich von 0,1-10 g Weichspülmittel pro Liter Behandlungsflotte.

50 Bestimmung des Rücknetzvermögens

[0030] In Anlehnung an die DIN 53924 wird das Testgewebe (ca. 3 kg Baumwollköpergewebe, 100 % Baumwolle; Lieferant: WFK-Testgewebe GmbH, Krefeld) zweimal mit je 100 g Testwaschmittel und anschließend ohne Waschmittel gewaschen (jeweils 95 °C-Programm mit Vorwäsche). Das Testgewebe wird einen Tag bei Raumtemperatur zum Trocknen aufgehängt. Nach dem Trocknen werden Teststreifen von ca. 25 cm Länge und 1,5 cm Breite geschnitten. Es ist darauf zu achten, daß alle Teststreifen einer Prüferserie den gleichen Fadenverlauf aufweisen.

55

[0031] Die Teststreifen werden mit einem Kugelschreiber markiert. An beiden Enden der Teststreifen werden Löcher gestanzt; dabei soll ein ca. 5 cm starker Geweberand erhalten bleiben.

[0032] In den Bechergläsern wird die entsprechende Menge demineralisiertes Wasser vorgelegt und 0,025 %, bezogen auf den Feststoffgehalt, des zu testenden Produkts eingerührt. Ein Blindversuch wird so durchgeführt, indem demineralisiertes Wasser im Tauchbad vorgelegt wird.

[0033] In diese Flotten werden jeweils 10 Teststreifen gegeben, 5 min bei ca. 50 Upm mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt und anschließend 5 min ohne Rühren darin belassen. Anschließend werden die Teststreifen 24 h bei Raumtemperatur hängend getrocknet. Nach dieser Zeit wird mit einem wasserlöslichen Filzstift auf der glatten Seite eines jeden Streifens ein Strich parallel zu den langen Außenkanten gezogen.

[0034] Die so behandelten Teststreifen (Blindwert + Testprodukt(e)) werden nun an der Eintauchvorrichtung befestigt. Dabei ist zu beachten, daß keine Dehnung der Streifen auftritt. Die Eintauchvorrichtung mit den Streifen wird in die zu einer Höhe von 8 cm mit demineralisiertem Wasser (entspricht etwa 10 l) gefüllte Wanne gestellt und dort 5 min belassen. 10 min nach dem Entfernen der Eintauchvorrichtung aus der Wanne wird die Steighöhe des Wassers, die an der verlaufenden Filzstiftfarbe zu erkennen ist, in mm bestimmt. Es ist darauf zu achten, daß die untere Lochkante mit der oberen Seite direkt an dem (Aufhänge)Haken anliegt, um Ablesefehler zu vermeiden. Das demineralisierte Wasser muß nach jedem Versuch erneuert werden.

Auswertung

[0035] Erfahrungsgemäß können bei dieser Methode leichte Streuungen auftreten, die bei der Berechnung durch Angabe der Standardabweichung zu berücksichtigen sind.

$$\text{Berechnung:} \quad \text{Rücknetzvermögen (\%)} = \frac{\text{Steifhöhe A in mm} \times 100 \%}{\text{Steifhöhe BW in mm}}$$

BW: Steighöhe des Wassers (Farbstoffes) in mm der Blindproben im arithmetischen Mittel

A: Steighöhe des Wassers (Farbstoffes) in mm der Proben eines Weichspülers im arithmetischen Mittel

Durchführung des Grifftests

[0036] 3 kg des Testgewebes (Gewebe "Duosoft", 100 % Baumwolle; Lieferant: Fa. Vossen) werden zweimal mit je 100 g Testwaschmittel und anschließend zweimal ohne Waschmittel gewaschen (jeweils 95 °C-Programm mit Vorwäsche, Dauer ca. 2 h); Schleuderdrehzahl: 1200 Upm.

[0037] Durch eine fest vorgegebene Flottengröße von 15 l (Miele W 719) ergibt sich ein Flottenverhältnis von 1 : 5. Nach der Wäsche wird das Testgewebe einen Tag bei Raumtemperatur zum Trocknen aufgehängt und anschließend bis zur Bearbeitung bei Raumtemperatur gelagert.

[0038] Zum Tauchen des Gewebes werden in den Bechergläsern die errechneten Mengen des Weichspülmittels mit 15-20 °C vorgelegt und mit Leitungswasser von ca. 9 °dH und 15-20 °C auf 2 l aufgefüllt. Anschließend wird auf dem Magnetrührer solange gerührt, bis man homogene Dispersionen bzw. Lösungen vorliegen hat.

[0039] Ein Blindversuch wird durchgeführt, indem reines Leitungswasser im Tauchbad vorgelegt wird. Pro Spülbad wird 1 Stück Testgewebe getaucht. Nach 10 min wird das Gewebe aus dem Spülbad genommen, leicht ausgewrungen, dreimal leicht ausgeschüttelt und 48 h bei Raumtemperatur einlagig hängend getrocknet.

[0040] Das so behandelte Testgewebe wird in 10 gleichgroße Stücke (ca. 16x25 cm) geschnitten. Jede Testperson erhält für die Beurteilung ein neues Teststück. Es muß verhindert werden, daß nach einigen Griffversuchen die Teststücke "weichgegriffen" sind.

[0041] Die mit unterschiedlichen Weichspülern behandelten Testgewebe werden nun paarweise verglichen. Als Bewertung können die Testpersonen ganze Punkte zwischen 0 und 5 verteilen, wobei 0 Punkt schlecht (hart) und 5 Punkte gut (weich) bedeuten.

Auswertung

[0042] Die Differenzen zwischen den einzelnen Paaren werden jeweils in die zweite Spalte (Differenzpunkte) eingetragen.

[0043] Dann ist die Differenz dem besser beurteilten Produkt zuzuteilen. Je mehr Differenzpunkte ein Produkt enthält, umso besser ist sein Weichgriff.

Beispiele

[0044] Nach diesem Verfahren (Batch-Verfahren) werden aus den genannten Komponenten Dispersionen hergestellt:

5 Beispiel 1:

[0045]

10

15

22.0 g	Komponente A
0.60 g	Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0.20 g	Entschäumungsmittel (SAG 220 der Fa. OSI)
0.80 g	Parfümöl Fragrance®(D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0.20 g	CaCl ₂
ad 100	Wasser, 9 °dH

20

Beispiel 2:

[0046]

25

30

35

19.2 g	Komponente B
0.60 g	Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0.20 g	Entschäumungsmittel (SAG 220 der Fa. OSI)
0.80 g	Parfümöl Fragrance®(D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0.20 g	CaCl ₂
ad 100	Wasser, 9 °dH

Beispiel 3:

[0047]

40

45

50

22.0 g	Komponente C
0.60 g	Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0.20 g	Entschäumungsmittel (SAG 220 der Fa. OSI)
0.80 g	Parfümöl Fragrance®(D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0.20 g	CaCl ₂
ad 100	Wasser, 9 °dH

Beispiel 4:

55 [0048]

5

10

19.2 g	Komponente D
0.60 g	Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0.20 g	Entschäumungsmittel (SAG 220 der Fa. OSI)
0.80 g	Parfümöl Fragrance®(D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0.20 g	CaCl ₂
ad 100	Wasser, 9 °dH

Vergleichsbeispiele

15

Beispiel 5:

[0049]

20

25

30

22.0 g	Komponente E
0.60 g	Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0.20 g	Entschäumungsmittel (SAG 220 der Fa. OSI)
0.80 g	Parfümöl Fragrance®(D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0.20 g	CaCl ₂
ad 100	Wasser, 9 °dH

Beispiel 6:

[0050]

35

40

45

19.2 g	Komponente F
0.60 g	Farbstoff (1 %ige Lösung SANDOLAN® Walkblau NBL 150 der Fa. Sandoz)
0.20 g	Entschäumungsmittel (SAG 220 der Fa. OSI)
0.80 g	Parfümöl Fragrance®(D 60515 W der Fa. Haarmann und Reimer GmbH)
0.20 g	CaCl ₂
ad 100	Wasser, 9 °dH

Ergebnisse

50

[0051]

Tabelle 1

55

	Weichgriff [Punkte]	Rücknetzvermögen [%]
Komponente A	42	56

Tabelle 1 (fortgesetzt)

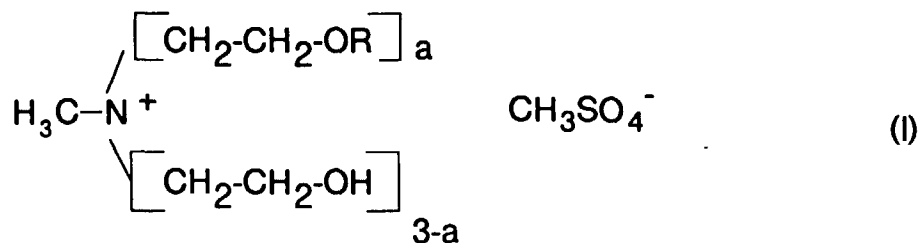
	Weichgriff [Punkte]	Rücknetzvermögen [%]
Komponente B	40	58
Komponente C	40	61
Komponente D	38	63
Komponente E	32	62
Komponente F	29	65

Tabelle 2

		Weichgriff [Differenzpunkte]
Komponente A :	Komponente B	6 : 4
Komponente A :	Komponente C	6 : 4
Komponente A :	Komponente D	5 : 1
Komponente A :	Komponente E	10 : 0
Komponente A :	Komponente F	13 : 0
Komponente B :	Komponente C	6 : 6
Komponente B :	Komponente D	5 : 3
Komponente B :	Komponente E	9 : 1
Komponente B :	Komponente F	11 : 0
Komponente C :	Komponente D	6 : 4
Komponente C :	Komponente E	10 : 2
Komponente C :	Komponente F	11 : 0
Komponente D :	Komponente E	8 : 2
Komponente D :	Komponente F	10 : 1
Komponente E :	Komponente F	6 : 3

Patentansprüche

1. Wäßrige Weichspülmittel, enthaltend mindestens eine der Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin R der Rest einer Fettsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und Jodzahlen im Bereich von 15-25 ist und a = 1, 2, 3 sein kann.

EP 0 924 291 A1

2. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, worin das Verhältnis von Triethanolamin : Fettsäure = 1 : 1,6 bis 1 : 2 ist

5 3. Wäßrige Weichspülmittel gemäß Anspruch 1, worin R der Rest einer Talgfettsäure oder Palmfettsäure mit Jodzahlen von 15 bis 20 ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 9569

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	WO 94 20597 A (PROCTER & GAMBLE) 15. September 1994 * Seite 7, Zeile 3 - Zeile 28 * * Seite 9, Zeile 5 - Zeile 12 * * Seite 9, Zeile 33 * * Ansprüche 2,4; Beispiel XII * ---	1-3	C11D3/00 C11D1/62
Y	US 5 637 743 A (DUPRAT STEPHANE C ET AL) 10. Juni 1997 * Spalte 2, Zeile 25 - Zeile 29; Beispiele 1-3,6 * * Spalte 1, Zeile 60 - Zeile 64 * ---	1-3	
A	WO 97 42279 A (AKZO NOBEL NV) 13. November 1997 * Seite 12, Zeile 10 - Zeile 15; Anspruch 1; Beispiele *	1-3	
A	EP 0 704 522 A (PROCTER & GAMBLE) 3. April 1996 * Ansprüche 1,4; Beispiel 12 * -----	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C11D
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 24. Februar 1999	Prüfer Loiselet-Taisne, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 98 11 9569

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-02-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9420597 A	15-09-1994	AU 6271294 A	26-09-1994
		BR 9405945 A	30-01-1996
		CA 2157178 A	15-09-1994
		CN 1121352 A	24-04-1996
		EP 0687291 A	20-12-1995
		FI 954084 A	31-08-1995
		JP 8507766 T	20-08-1996
		NO 953415 A	01-11-1995
		US 5562849 A	08-10-1996
		US 5574179 A	12-11-1996
		US 5545340 A	13-08-1996
US 5637743 A	10-06-1997	FR 2685649 A	02-07-1993
		FR 2688419 A	17-09-1993
		FR 2693665 A	21-01-1994
		US 5750492 A	12-05-1998
		AT 144245 T	15-11-1996
		DE 69214618 D	21-11-1996
		DE 69214618 T	20-02-1997
		EP 0550361 A	07-07-1993
		ES 2094893 T	01-02-1997
		AT 159711 T	15-11-1997
		DE 69314865 D	04-12-1997
		DE 69314865 T	05-03-1998
		EP 0580527 A	26-01-1994
		ES 2109457 T	16-01-1998
WO 9742279 A	13-11-1997	KEINE	
EP 0704522 A	03-04-1996	US 5503756 A	02-04-1996
		CA 2158091 A	21-03-1996
		FI 954420 A	21-03-1996
		NO 953692 A	21-03-1996
		US 5578234 A	26-11-1996

EPO FORM P0461

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