

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 940 495 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**08.09.1999 Patentblatt 1999/36**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **D06L 3/02, C11D 3/39**

(21) Anmeldenummer: **99103352.3**

(22) Anmeldetag: **20.02.1999**

(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: **05.03.1998 DE 19809359**

(71) Anmelder:  
**Bayer Aktiengesellschaft  
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Kümmeler, Ferdinand  
51371 Leverkusen (DE)**  
• **Pfeiffer, Josef  
51381 Leverkusen (DE)**  
• **Pirkotsch, Michael  
51381 Leverkusen (DE)**  
• **Groth, Torsten  
51519 Odenthal (DE)**  
• **Joentgen, Winfried  
51067 Köln (DE)**

(54) **Gleichzeitiges Waschen und Bleichen nativer Fasern und textiler Erzeugnisse daraus**

(57) Rohe native Fasern und textile Erzeugnisse daraus können gleichzeitig in einer Flotte gewaschen und gebleicht werden, wenn man der Flotte ein Kombinationsprodukt aus

- a) einem oder mehreren Bleichstabilisatoren,
- b) einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside,
- c) gegebenenfalls einem oder mehreren Dispergiermitteln und
- d) gegebenenfalls weiteren Komponenten

zusetzt.

**EP 0 940 495 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum gleichzeitigen Waschen und Bleichen von rohen nativen Fasern, Gemischen mehrerer von ihnen oder ihren Gemischen mit Synthefasern, sowie daraus hergestellten Garnen oder textilen Erzeugnissen. Ein solches gleichzeitiges Waschen und Bleichen stellt die notwendige Vorbehandlung vor der Einfärbung der genannten Fasern, Fasergemische und textilen Erzeugnisse dar. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Kombinationsprodukt zur Durchführung dieses Verfahrens.

**[0002]** Textilbildende native pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, Sisal und Jute, sowie native tierische Fasern, wie Seide und Wolle, enthalten in roher Form Wachse, Fette und andere tierische oder pflanzliche Bestandteile, die eine gelblich-braune Färbung der Faser verursachen. Dadurch sind nicht alle gewünschten Einfärbungen möglich, oder sie fallen unegal aus. Zu den genannten Wachsen und Fetten der nativen Fasern gesellen sich bei Fasermischungen von nativen Fasern mit Synthefasern, beispielsweise mit Polyamid, Polyester, Elastan oder anderen, noch Avivageöle, beispielsweise Spulöl oder Silikonöl, als für die Einfärbung störende Komponenten hinzu.

**[0003]** Um die zuvor genannten störenden Bestandteile sowie Avivageöle zu entfernen und außerdem die gelblich-braune Färbung oxidativ zu zerstören, werden bisher getrennte Wasch- und Bleichvorgänge zur Vorbehandlung der obengenannten Fasern, Fasergemische und ihrer textilen Erzeugnisse durchgeführt. Hierbei werden Behandlungsflotten eingesetzt, die Wasser,  $H_2O_2$ , Netz-/Wasch- und Emulgiermittel, Alkali und Bleichregulatoren/Sequestriermittel enthalten. Als Regulatoren wurden lange Zeit Wasserglas und/oder anorganische Phosphate eingesetzt. Wasserglas brachte den Nachteil mit sich, daß unlösliche Calciumsilikatablagerungen auf Material und Maschinen entstanden, und die Phosphate trugen zur Überdüngung der Abwässer bei.

**[0004]** Die sie ersetzenden Polyphosphate sind wiederum biologisch schwer oder gar nicht abbaubar und belasten somit in anderer Weise die Abwässer. Auch die ebenfalls biologisch nicht abbaubare Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTA), die zudem vom Klärschlamm einer Abwasserreinigungsanlage nicht absorbiert wird, belastet die Gewässer und ist daher bedenklich in ihrem Einsatz als Bleichregulator; bei EDTA kann zudem eine Remobilisierung von Schwermetallen nicht völlig ausgeschlossen werden, die somit erneut in den biologischen Kreislauf eintreten. Auch die ebenfalls als Regulatoren eingesetzten Phosphonobutan-tricarbonsäuren weisen eine sehr schlechte biologische Abbaurate auf. Es ist daher wünschenswert, EDTA, Phosphonobutan-tricarbonsäuren, Polyphosphate u.a. in Rezepturen lediglich in untergeordnetem Maße einzusetzen.

**[0005]** Bisher schien es äußerst schwierig zu sein, das Waschen und das Bleichen zu vereinen, weil die damit angestrebten Ziele und die folglich eingesetzten Hilfsstoffe völlig verschieden sind. Ferner wird wegen der zwei erforderlichen Flotten und der hinzukommenden Spülgänge eine sehr große Menge Wasser benötigt. Eine von der Fachwelt aus diesem Grunde für wünschenswert gehaltene Vereinigung des Waschens und des Bleichvorganges schien jedoch an der Vielzahl der benötigten Rezepturanteile zu scheitern, da in der Praxis Verwechslungen und Falschdosierungen nicht ausgeschlossen werden konnten, die letztlich zu einer nicht spezifikationsgerechten textilen Ware führten, die erneut behandelt werden mußte, womit weitere große Wassermengen erforderlich wurden.

**[0006]** Es wurde nun gefunden, daß es nicht nur gelingt, beide Vorgänge, nämlich die des Waschens und des Bleichens, zusammenzulegen, sondern daß es auch gelingt, Fehldosierungen zu vermeiden, indem ein erfindungsgemäßes Kombinationsprodukt der weiter unten beschriebenen Art eingesetzt wird, und der Flotte danach nur noch Alkali zur pH-Wert-Einstellung sowie das benötigte  $H_2O_2$  zudosiert wird.

**[0007]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum gleichzeitigen Waschen und Bleichen von rohen nativen Fasern, Gemischen mehrerer von ihnen oder ihren Gemischen mit Synthefasern, daraus hergestellten Garnen oder textilen Erzeugnissen vor deren Einfärbung und/oder weiteren Verarbeitung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Fasern, Fasergemische, Garne bzw. textilen Erzeugnisse mit nur einer Flotte behandelt werden, die ein Kombinationsprodukt aus

- a) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Bleichstabilisatoren,
- b) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside,
- c) 0-50 Gew.-% an einem oder mehreren Dispergiermitteln und
- d) 0-20 Gew.-% an weiteren Komponenten

enthält, wobei die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der wasserfreien Komponenten gemäß a), b) und gegebenenfalls c) und gegebenenfalls d) bezogen sind, die alkalisch eingestellt und der eine Peroxyverbindung zugesetzt wird.

**[0008]** Die Erfindung betrifft ferner ein zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens einsetzbares Kombinationsprodukt, das gekennzeichnet ist durch eine Zusammensetzung aus

a) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Bleichstabilisatoren,

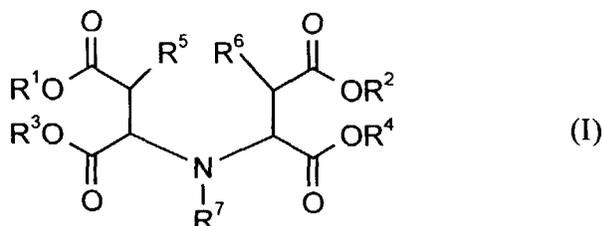
b) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside,

c) 0-50 Gew.-% an einem oder mehreren Dispergiermitteln und

d) 0-20 Gew.-% an weiteren Komponenten,

wobei die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der wasserfreien Komponenten gemäß a), b) und gegebenenfalls c) und gegebenenfalls d) bezogen sind.

[0009] Als Bleichstabilisatoren a) können grundsätzlich die bisher verwandten, oben namentlich genannten, wie Phosphonoalkan-polycarbonsäuren, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Polyhydroxycarbonsäuren, wie Gluconsäure oder Zitronensäure, Polyphosphate und andere verwendet werden. In bevorzugter Weise werden jedoch biologisch abbaubare Iminopolycarbonsäuren, beispielsweise Iminodibernsteinsäure (IDS), eingesetzt, der in geringeren Anteilen die zuvor genannten bisherigen Bleichstabilisatoren zugesetzt werden können. Als Bleichstabilisatoren a) für das erfindungsgemäße Verfahren sind insbesondere Iminopolycarbonsäuren oder ihre Salze gemäß der Formel (I)



sowie Mischungen dieser geeignet, wobei

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander H, Li, Na, K,  $NH_4$ ,  $H_3N(CH_2CH_2OH)$ ,  $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$  oder  $HN(CH_2CH_2OH)_3$  bedeuten,

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

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

[0010] 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  $R^7$  gleichzeitig für H, so daß die nicht substituierte Iminodibernsteinsäure oder ihre Salze der oben bezeichneten Art vorliegen (beide, Iminodibernsteinsäure und ihre Salze, werden gemeinsam als IDS bezeichnet).

[0011] In weiterhin bevorzugter Weise haben die Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  die Bedeutung von H, Na, K,  $NH_4$  oder  $H_3N(CH_2CH_2OH)$ .

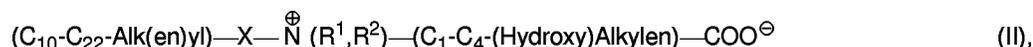
[0012] Die erfindungsgemäß eingesetzten Bleichstabilisatoren a) enthaltend Stoffe der Formel (I) liegen entweder in reiner Form vor oder sind vergesellschaftet mit geringen Mengen an Nebenkomponenten aus der Herstellung von (I), wie Maleinsäure, Fumarsäure, Asparaginsäure, Äpfelsäure, Asparagin, Weinsäure, Hydroxyasparaginsäure, Kondensate der Asparaginsäure oder deren Salzen mit den oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen von  $R^1$  bis  $R^4$ , d.h. H, Na, K,  $NH_4$  oder  $H_3N(CH_2CH_2OH)$ . Diese Nebenkomponenten liegen im Gemisch in einer Menge von maximal 35 Gew.-%, bevorzugt maximal 30 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 25 Gew.-% vor; der Rest zu 100 Gew.-% ist (I).

[0013] 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 beschrieben in GB 1 306 331, JP 6/329 607, JP 6/330 020 und DE 3 739 610.

[0014] IDS der Formel (I) wird in bevorzugter Weise in einer Menge von 50 bis 100 Gew.-% der Gesamtmenge an Bleichstabilisatoren a), bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 % der Gesamtmenge an Bleichstabilisatoren a) gegebenenfalls neben den obengenannten bisher eingesetzten Bleichstabilisatoren eingesetzt.

**[0015]** Als Tensid b) werden ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der nichtionischen amphoteren und kationischen Tenside verwendet. Nichtionische Tenside sind dem Fachmann bekannte Polyether aus Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, die auf Verbindungen mit einem beweglichen H-Atom, wie Alkoholen, Phenolen, Alkylphenolen, Styrol-substituierten Phenolen, Carbonsäuren, Carbonsäureamiden und Aminen, gestartet werden, wobei diese Startermoleküle 8 bis 22 C-Atome, bevorzugt 12 bis 20 C-Atome, aufweisen. Die Startermoleküle werden mit 3 bis 10 Mol Ethylenoxid (EO) und gegebenenfalls 2 bis 5 Mol Propylenoxid (PO) umgesetzt. Amphotere Tenside für das erfindungsgemäße Verfahren sind Aminoxide, Betaine und Sulfobetaine, die einen C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Kohlenwasserstoffrest enthalten.

**[0016]** Bevorzugte amphotere Tenside sind Betaine der Formel (II)

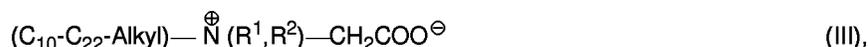


in der

X eine Einfachbindung oder die Gruppe -CO-NH-(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl)- bedeutet und

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff Methyl oder Hydroxyethyl darstellen.

**[0017]** Unter diesen Betainen sind solche der Formel (III) bevorzugt,



wobei

**[0018]** R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die für Formel (II) genannten Bedeutungen haben und R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> ist.

**[0019]** Unter den Aminoxiden sind solche der Formel (IV) bevorzugt,



wobei

**[0020]** X, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die für Formel (II) genannten Bedeutungen haben.

**[0021]** Besonders bevorzugte Aminoxide sind solche der Formel (V),



wobei

**[0022]** R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die für Formel (II) genannte Bedeutung haben und R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> ist.

**[0023]** Einzelbeispiele für geeignete Betaine (III) sind: Dodecyl-dimethyl-betain, Kokosalkyl-dimethyl-betain, Tetradecyl-dimethyl-betain, Octadecyl-dimethyl-betain, Talkfettalkyl-dimethyl-betain, Oleyl-dimethyl-betain, Kokosalkyl-bis-hydroxyethyl-betain, Stearyl-bis-hydroxyethyl-betain, Talgfettalkyl-bis-hydroxyethyl-betain.

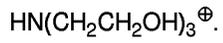
**[0024]** Einzelbeispiele für geeignete Aminoxide (IV) sind z.B. Dodecyl-dimethyl-aminoxid, Kokosalkyl-dimethyl-aminoxid, Tetradecyl-dimethyl-aminoxid, Octadecyl-dimethyl-aminoxid, Talgfettalkyl-dimethyl-aminoxid, Oleyl-dimethyl-aminoxid, Kokosalkyl-bis-hydroxyethyl-aminoxid, Stearyl-bis-hydroxyethyl-aminoxid, Talgfettalkyl-bis-hydroxyethyl-aminoxid.

**[0025]** Kationische Tenside sind die bekannten quaternären Ammoniumsalze, die einen oder zwei, bevorzugt einen C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylrest tragen, wobei die restlichen Substituenten auf dem positiv geladenen N-Atom C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste sind.

**[0026]** Von den genannten Tensiden sind die nichtionischen und die amphoteren bevorzugt.

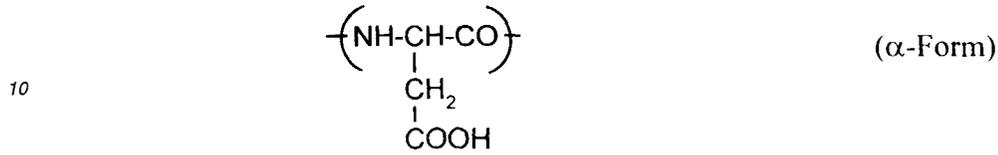
**[0027]** Gegebenenfalls ist es von Vorteil, daß das erfindungsgemäße Kombinationsprodukt als weitere Komponente c) ein Dispergiermittel, wie Polyasparaginsäure (PAS) oder ein Naphthalin-formaldehyd-sulfonat enthält. Weitere Dispergiermittel zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren sind beispielsweise: Kondensationsprodukte aus Phenol, Fettaminen, Formaldehyd und EO und Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Diphenylsulfon und/oder Phenolsulfonsäuren und/oder Benzolsulfonsäuren.

**[0028]** PAS kann beispielsweise aus Maleinsäureanhydrid, Wasser und Ammoniak hergestellt werden (US-A-4,839,461). Maleinsäureanhydrid kann hierbei zunächst in wäßrigem Medium unter Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung in das Monoammoniumsalz umgewandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird PAS dadurch hergestellt, daß man Maleinsäuremonoammoniumsalz vorzugsweise bei 150 bis 180°C in einem Reaktor bei einer Verweilzeit von 5 bis 300 Minuten einer thermischen, gegebenenfalls kontinuierlich durchgeführten Polymerisation unterwirft und das erhaltene Polysuccinimid durch Hydrolyse zu PAS bzw. einem Salz davon umsetzt. Die Salze enthalten beispielsweise als Kationen Li<sup>⊕</sup>, Na<sup>⊕</sup>, K<sup>⊕</sup>, Mg<sup>⊕⊕</sup>, Ca<sup>⊕⊕</sup>, NH<sub>4</sub><sup>⊕</sup>, H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sup>⊕</sup>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub><sup>⊕</sup> oder



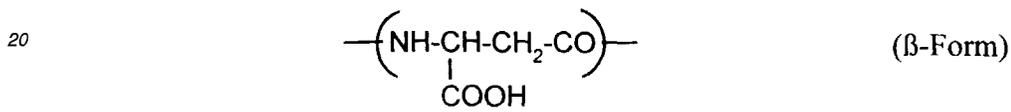
[0029] Die PAS enthält in einer bevorzugten Ausführungsform im wesentlichen wiederkehrende Einheiten folgender Struktur:

5 i)



15 und

ii)



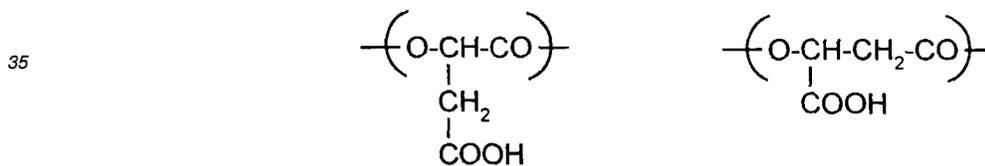
25

Im allgemeinen liegt der Anteil der  $\beta$ -Form bei mehr als 50 %, insbesondere mehr als 70%.

Zusätzlich zu den wiederkehrenden PAS-Einheiten i) und ii) können weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z.B.:

30

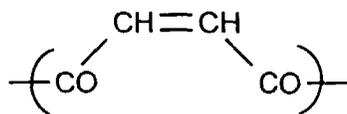
iii) Äpfelsäureeinheiten der Formel



40

iv) Maleinsäureeinheiten der Formel

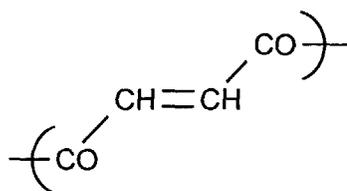
45



50

v) Fumarsäureeinheiten der Formel

55



5

10

**[0030]** Bevorzugt werden PAS-Typen mit einem Molekulargewicht nach Gelpermeationschromatographischer Analyse (geeicht mit Polystyrol) von 500 bis 10.000, bevorzugt 1.000 bis 5.000, besonders bevorzugt 2.000 bis 4.000 (als Gewichtsmittel) eingesetzt.

**[0031]** Die Menge der weiteren wiederkehrenden Einheiten iii), iv) und v) kann 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Summe der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form betragen.

**[0032]** Als Derivat der PAS kann neben den Salzen mit den oben erwähnten Kationen Polysuccinimid eingesetzt werden, das bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 100 bis 240°C, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators gebildet wird. Üblicherweise wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die PAS, eingesetzt. Bevorzugt sind saure Katalysatoren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und Methansulfonsäure. Polysuccinimid fällt jedoch auch bei einer Reihe von Herstellungsverfahren unmittelbar an. In einem solchen Fall kann Polysuccinimid durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein Salz mit einem der oben erwähnten Kationen überführt werden. Diese Umwandlung geschieht im Anschluß an das Herstellungsverfahren in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist hierbei ein pH-Wert von 5 bis 14, bevorzugt von 7 bis 12. Geeignete Basen zur Durchführung einer alkalischen Hydrolyse sind Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide oder -carbonate, wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda, Kaliumcarbonat, weiterhin Ammoniak und Amine, wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin und Ethanolamin.

**[0033]** Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Derivate der PAS sind solche, in denen ein Teil der in der PAS vorhandenen Carboxylgruppen als Amide vorliegen. Die Herstellung solcher PAS-Amide kann aus dem genannten Polysuccinimid durch Umsetzung mit primären oder sekundären Aminen erfolgen (DE-A 22 53 190, EP-A-0 274 127, EP-A-0 406 623, EP-A-0 519 119, US-A-3,846,380, US-A-3,927,204, US-A-4,363,797). Die nach der Amidbildung verbleibenden restlichen Succinimidstrukturen können anschließend durch die genannte hydrolytische Öffnung in Gegenwart von Basen in freie Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppen umgewandelt werden. In bevorzugten Derivaten enthalten 5 bis 50 Mol-%, bevorzugt 10 bis 35 Mol-% der vorhandenen Asparaginsäureeinheiten solche Amidstrukturen, während die restlichen Carboxylgruppen in Form von Carboxylatgruppen vorliegen.

**[0034]** Weitere Komponenten d) des Kombinationsprodukts für das erfindungsgemäße Verfahren sind Lösemittel, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether, Butylenglykolmonomethylether, optische Aufheller sowie fachmännisch bekannte Duftstoffe.

**[0035]** Das erfindungsgemäße Kombinationsprodukt hat eine Zusammensetzung von

a) 15-65 Gew.-%, bevorzugt 20-50 Gew.-% an einem oder mehreren Bleichstabilisatoren,

b) 15-65 Gew.-%, bevorzugt 20-50 Gew.-% an einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside,

c) 0-50 Gew.-%, bevorzugt 0-40 Gew.-% an einem oder mehreren Dispergiermitteln und

d) 0-20 Gew.-% bevorzugt 0-15 Gew.-% an weiteren Komponenten,

50

wobei die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der wasserfreien Komponenten gemäß a), b) und gegebenenfalls c) und gegebenenfalls d) bezogen sind.

**[0036]** Die Komponenten c) und d) sind somit keine obligatorischen Bestandteile des Kombinationsprodukts. Ferner können die Bestandteile a) und b) nicht gleichzeitig in ihrer maximal möglichen Menge vorliegen; es sind aber beispielsweise Kombinationen aus 65 Gew.-% a) und 35 Gew.-% b) oder 35 Gew.-% a) und 65 Gew.-% b) möglich. Das erfindungsgemäße Kombinationsprodukt liegt üblicherweise als 15 bis 60 gew.-%ige, bevorzugt 20-50 gew.-%ige wäßrige Lösung vor, ist somit in flüssiger Form gut und sicher zu dosieren und entmischt sich auch bei längerer Vorratshaltung nicht.

55

## EP 0 940 495 A1

**[0037]** Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Kombinationsprodukt üblicherweise in einer Menge von 0,3 bis 10 ml/l Flotte verwendet. Nach Zugabe des Kombinationsproduktes wird die Flotte durch Zusatz von Alkalimetallhydroxiden, wie NaOH (als wäßrige Lösung), KOH (als wäßrige Lösung) oder Alkalimetallcarbonaten, wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (beide als Feststoff) alkalisch gestellt, bevorzugt auf einen pH-Wert von 10 bis 14, insbesondere 11 bis 14, und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (beispielsweise als 30 %ige oder 50 %ige wäßrige Lösung) zugesetzt. Bevorzugt werden NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingesetzt, insbesondere wird NaOH in Form einer wäßrigen Lösung verwendet.

**[0038]** Die erforderliche Menge der Peroxyverbindung richtet sich nach dem Verschmutzungsgrad der rohen Fasern oder der textilen Erzeugnisse. Als Peroxyverbindung können H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Perborate oder Anlagerungsprodukte von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an beispielsweise Harnstoff eingesetzt werden. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist wegen seines günstigen Preises und der Tatsache, daß als Zersetzungserzeugnis lediglich Wasser auftritt, bevorzugt.

**[0039]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann 1) im Ausziehverfahren (Jigger, Jet, Haspelkufe, etc.), 2) im Kalt-Klotz-Verweilverfahren (KKV) oder 3) in, PAD-Steam-Verfahren eingesetzt werden. Im folgenden wird die Arbeitsweise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren für diese drei Varianten dargestellt.

### 1) Ausziehverfahren

#### **[0040]**

	Jigger	Jet	Haspelkufe
Flottenverhältnis	1: (2-6)	1:(8-10)	1:20
Temperatur	90-95°C		
Reaktionszeit	30 - 90 Minuten		
Kombinationsprodukt	1 - 4 ml	0.5 - 2 ml	0.5 - 2 ml
NaOH (38°Be = ca. 32 %ig in H <sub>2</sub> O)	3-10 ml		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%ig)	4-15 ml		

### 2) Kalt- Klotz-Verweilverfahren (KKV)

#### **[0041]**

	normal	Extraktion
Kombinationsprodukt	1 - 4 ml	0.5 - 2 ml
NaOH (38°B ca. 32 %ig in H <sub>2</sub> O)	20 - 30 ml	50 - 80 ml
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%ig)	30-60 ml	

### 3) PAD-Steam-Verfahren

#### **[0042]**

	Kurzzeit	Langzeit
Kombinationsprodukt	3 - 8 ml	1 - 8 ml
NaOH (38°B = ca. 32 %ig in H <sub>2</sub> O)	10 - 15 ml	5 - 10 ml
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%ig)	40-60ml	10-30ml

[0043] Es kann wünschenswert sein, der Wasch-/Bleichflotte einen Weißtöner, etwa vom Stilbentyp, zuzusetzen.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren unter Anwendung des erfindungsgemäßen Kombinationsprodukts liefert exzellente Ergebnisse, wie hervorragende und problemlose Entfernung von Spulölen und/oder Silikonöl, einen hohen Weißgrad und erhebliche Ersparnis an Zeit und Wasser. Dadurch, daß keine Überdosierung einzelner Komponenten erfolgt, wird eine Minimierung von Fehlern erreicht; zusätzlich ist eine sparsamere Lagerhaltung von weniger Komponenten möglich, wodurch sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich gestaltet.

**Beispiele**

[0045] Beim kombinierten Waschen und Bleichen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Flotte mit folgenden Bestandteilen verwendet:

Flottenbestandteile	pro 1 Flotte
Kombinationsprodukt	1 ml
NaOH (38°Be = ca. 32 %ig in H <sub>2</sub> O)	4 ml
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 g
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	gemäß Verbrauch
Weißtöner	1.5 %

[0046] Das Flottenverhältnis beträgt 1:10, das erfindungsgemäße Waschen und Bleichen erfolgt bei 98°C für 60 Minuten, anschließend wird 5 Minuten im Überlauf gespült, dann erneut 10 Minuten bei 90°C bei ruhender Flotte und abschließend wird nochmals 5 Minuten im Überlauf gespült. Bei dem Weißtöner handelt es sich um das Reaktionsprodukt aus Flavomsäure, Cyanurchlorid, Sulfanilsäure und Di-isopropanolamin.

[0047] Nachfolgend verwendete Abkürzungen:

- Tensid A = Kokosfettsäure-amidopropylbetain,
- Dispergiemittel 1 = i-C<sub>13</sub>-Alkanol + 5 Mol EO
- Dispergiemittel 2 = Gemisch aus 55 % (i-C<sub>13</sub>-Alkanol + 4 EO), 7,5 % (Oleylalkohol + 19 EO), 10 % Butyldiglykol, 7.5 % Kondensat aus (Cetylamin, Phenol, Formaldehyd und 31 EO) und 20 % Wasser.

[0048] Erfindungsgemäße Kombinationsprodukte:

Komponenten	Nr.1(Gew.-%)
a) Phosphonobutan-tricarbonsäure (50 %ig in H <sub>2</sub> O)	19,85
b) Tensid A (34 %ig in H <sub>2</sub> O)	19,85
c) Dispergiemittel 1 (83 %ig in H <sub>2</sub> O)	9,93
d) Methoxypropanol	1,98
Wasser	48,39

Komponenten	Kombinationsprodukte (Gew.-%)					
	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5	Nr. 6	Nr.7
a)IDS-Na <sub>4</sub> (33 %ig in H <sub>2</sub> O)	21,20	23,17	13,28	14,14	7,37	7,92

EP 0 940 495 A1

(fortgesetzt)

Komponenten	Kombinationsprodukte (Gew.-%)					
	Nr.2	Nr.3	Nr.4	Nr.5	Nr. 6	Nr.7
b)Tensid A (47 %ig in H <sub>2</sub> O)	15,56	17,00	19,39	20,65	21,52	23,12
c) Dispergiermittel 1	10,55	-	13,55	-	14,59	-
c) Dispergiermittel 2	-	11,53	-	14,00	-	15,68
d) Methoxypropanol	10,76	3,73	7,57	3,11	7,96	2,85
Wasser	41,93	44,57	46,61	48,09	48,56	50,44

Komponenten	Kombinationsprodukte (Gew.-%)			
	Nr.8	Nr.9	Nr. 10	Nr. 11
a) IDS-Na <sub>4</sub> (33 %ig in H <sub>2</sub> O)	23,2	23,2	23,2	-
a) Phosphonobutan-tricarbonsäure (50%ig in H <sub>2</sub> O)	-	-	-	23,2
b) Tensid A (47%ig in H <sub>2</sub> O)	17,0	17,0	17,0	17,0
c) Dispergiermittel 2	11,5	5,8	-	11,5
c) PAS-Na-Salz	-	5,7	11,5	-
d) Methoxypropanol	3,7	3,7	3,7	3,7
Wasser	44,6	44,6	44,6	44,6

**[0049]** In den nachfolgenden Beispielen werden die erfindungsgemäßen Kombinationsprodukte Nr. 1 bis 10 zum kombinierten Waschen und Bleichen verschiedener Textilmaterialien eingesetzt. Zum Vergleich werden die Textilmaterialien unter jeweils identischen Bedingungen in einer Flotte gebleicht und gewaschen, der die nachfolgend angegebenen Bleichregulatoren, Tenside sowie Dispergiermittel einzeln, d.h. nicht in Form eines zuvor hergestellten Kombinationsproduktes, zudosiert wurden.

**[0050]** Die Mengen der verwendeten Bleichstabilisatoren, Tenside sowie Dispergiermittel in der Vergleichsrezeptur werden konstant gehalten, wodurch in Abhängigkeit vom eingesetzten Textilmaterial in den Vergleichsversuchen unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

Vergleichsrezeptur	Gew.-%		
a) Bleichstabilisator	44.0		Phosphonobutan-tricarbonsäure
a) Bleichregulator	13.0	5 Teile	NTA
		28 Teile	Gluconsäure (60%ig in H <sub>2</sub> O)
		8 Teile	Zitronensäure
		6 Teile	NaOH
		2 Teile	MgO
		51 Teile	H <sub>2</sub> O

EP 0 940 495 A1

(fortgesetzt)

Vergleichsrezeptur	Gew.-%		
b) Tenside	21.5	26 Teile	Talgfett-bis(hydroxyethyl)-amin mit ClCH <sub>2</sub> COONa zum Betain umgesetzt
		7 Teile	Essigsäure
		9 Teile	Methoxypropanol
		5 Teile	eines Kondensationsproduktes aus Phenol, C <sub>16</sub> -Amin, Formaldehyd und 15 Einheiten EO und
		53 Teile	H <sub>2</sub> O
c) Dispergiermittel	21.5		Dispergiermittel 1 (83%ig in H <sub>2</sub> O)

**Beispiel 1**

**eingesetztes Material:** Baumwolle

[0051]

	Kombinationsprodukt Nr.1	Vergleichsrezeptur
Restperoxid in %	20	34
Weißgrad nach CIE (m. Filter)	76	73
Petroletherextrakt in %	0,47	0,39

**Beispiel 2**

**eingesetztes Material:** Baumwolle/Elastan

[0052]

	Kombinationsprodukte Nr.						Vergleichsrezeptur
	2	3	4	5	6	7	
Restperoxid in %	56	58	60	61	60	58	47
Weißgrad nach CIE (m.Filter)	60	59	58	59	60	58	58
Petroletherextrakt in %	0,56	0,53	0,58	0,55	0,61	0,59	0,57
Silikonentfernung in %	-	45	-	43	-	-	40

**Beispiel 3**

eingesetztes Material: Baumwolle

5 [0053]

	Kombinationsprodukte Nr.						Vergleichs- rezeptur	Rohware
	2	3	4	5	6	7		
10 Restperoxid in %		48	49	49	52	52	35	
Weißgrad nach CIE (m.Filter)		68	69	68	68	68	69	
15 Petroletherextrakt	-	-	0,26	-	0,23	-	-	0,71
in%								

**Beispiel 4**

20

eingesetztes Material: Baumwolle/Elastan, fixiert (= thermobehandelt für 10 sec. bei 180°)

[0054]

25

	Kombinationsprodukte Nr.						Vergleichsrezeptur
	2	3	4	5	6	7	
30 Restperoxid in %	65	65	64	65	63	64	64
Weißgrad nach CIE (m.Filter)	63	62	63	63	63	64	65
Petroletherextrakt in %	0,43	0,43	0,44	0,46	0,43	0,49	0,70
35 Silikonentfernung in %		58	51	30	31	17	40

**Beispiel 5**

eingesetztes Material: Baumwolle

40

[0055]

	Kombinationsprodinkte Nr.				Vergleichsrezeptur
	8	9	10	11	
45 Restperoxid in %	49	49	47	25	49
Weißgrad nach CIE (m.Filter)	70	69	69	72	75
50 Petroletherextrakt in %	0,23	0,22	0,20	0,20	0,18

55

**Beispiel 6**

**eingesetztes Material:** Baumwolle/Elastan

5 [0056]

10

	Kombinationsprodukte Nr.				Vergleichsrezeptur
	8	9	10	11	
Restperoxid in %	52	54	49	42	43
Weißgrad nach CIE (m.Filter)	63	64	62	63	67
Petroletherextrakt in %	0,73	0,70	0,66	0,69	0,90
Siliconentfernung in %	18	19	23	24	33

15

**Beispiel 7**

20

**eingesetztes Material:** Baumwolle/Elastan fixiert

[0057]

25

	Kombinationsprodukte Nr.				Vergleichsrezeptur
	8	9	10	11	
Restperoxid in %	57	56	57	56	48
Weißgrad nach CIE (m.Filter)	62	62	61	63	64
Petroletherextrakt in %	0,44	0,41	0,38	0,44	0,82
Siliconentfernung in %	15	17	17	29	38

30

35

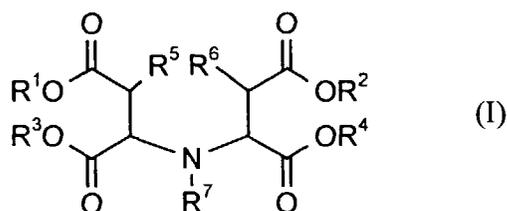
**Patentansprüche**

1. Verfahren zum gleichzeitigen Waschen und Bleichen von rohen nativen Fasern, Gemischen mehrerer von ihnen oder ihren Gemischen mit Synthefasern, daraus hergestellten Garnen oder textilen Erzeugnissen vor deren Einfärbung und/oder weiteren Verarbeitung, dadurch gekennzeichnet, daß die rohen nativen Fasern, ihre Gemische, Garne bzw. textilen Erzeugnisse mit nur einer Flotte behandelt werden, die ein Kombinationsprodukt aus
  - a) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Bleichstabilisatoren,
  - b) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside,
  - c) 0-50 Gew.-% an einem oder mehreren Dispergiermitteln und
  - d) 0-20 Gew.-% an weiteren Komponenten

enthält,  
wobei die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der wasserfreien Komponenten gemäß a), b) und gegebenenfalls c) und gegebenenfalls d) bezogen sind, die alkalisch eingestellt und der eine Peroxyverbindung zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichstabilisator im Kombinationsprodukt eine Imi-

55

nopolycarbonsäure oder ihre Salze der Formel (I) oder Mischungen dieser,



wobei

15  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander H, Li, Na, K,  $NH_4$ ,  $H_3N(CH_2CH_2OH)$ ,  $H_2N(CH_2CH_2OH)_2$  oder  $HN(CH_2CH_2OH)_3$  bedeuten,

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

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

25 bevorzugt nicht substituierte Iminodibernsteinsäure oder ihre Salze, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid b) im Kombinationsprodukt nichtionische oder amphotere Tenside eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als amphoterer Tensid im Kombinationsprodukt ein Betain folgender Formel (II)



eingesetzt wird, in der

35 X eine Einfachbindung oder die Gruppe  $-CO-NH-(C_2-C_3\text{-Alkyl})-$  bedeutet und

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Hydroxyethyl darstellen.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als amphoterer Tensid im Kombinationsprodukt ein Aminoxid der folgenden Formel (IV)



eingesetzt wird, in der X,  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 4 genannten Bedeutungen haben.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Dispergiermittel im Kombinationsprodukt Polyasparaginsäure mit im wesentlichen wiederkehrenden Einheiten folgender Struktur

50 i)

5



10

und

ii)

15



20

eingesetzt wird, bevorzugt mit einem Anteil der  $\beta$ -Form von mehr als 50 %, insbesondere mehr als 70 %.

25

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur alkalischen Einstellung der Flotte NaOH und/oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> verwendet wird, wobei bevorzugt ein pH-Wert von 10 bis 14, insbesondere 11 bis 13, eingestellt wird.

30

8. Kombinationsprodukt zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung aus

a) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Bleichstabilisatoren,

b) 15-65 Gew.-% an einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der nichtionischen, amphoteren und kationischen Tenside,

35

c) 0-50 Gew.-% an einem oder mehreren Dispergiermitteln und

d) 0-20 Gew.-% an weiteren Komponenten,

40

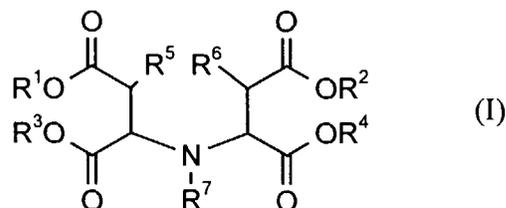
wobei die Mengenangaben auf die Gesamtmenge der wasserfreien Komponenten gemäß a), b) und gegebenenfalls c) und gegebenenfalls d) bezogen sind.

9. Kombinationsprodukt nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung aus

45

a) einer Iminopolycarbonsäure der Formel I

50



55

worin

# EP 0 940 495 A1

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander H, Li, Na, K, NH<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> oder HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> bedeuten,

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander für H oder OH stehen und

R<sup>7</sup> für H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup> oder CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup> steht, worin R<sup>8</sup> unabhängig von R<sup>1</sup> den Bedeutungsumfang von R<sup>1</sup> hat,

b) einem Tensid aus der Gruppe der nichtionischen oder amphoteren Tenside,

e) Polyasparaginsäure als Dispergiermittel, die im wesentlichen wiederkehrende Einheiten folgender Struktur

i)



und

ii)



enthält,

und

d) Lösemittel und/oder Duftstoffe.

10. Kombinationsprodukt nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichstabilisator a) nichtsubstituierte Iminodibernsteinsäure zugegen ist.

11. Kombinationsprodukt nach Anspruch 8, 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als 15 bis 60 gew.-%ige wäßrige Lösung vorliegt.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 3352

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7501 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 75-00952W XP002106526 & SU 408 578 A (LENINGRAD TEXTILE LIGHT) , 16. August 1974 * Zusammenfassung * ---	1,3,7,8	D06L3/02 C11D3/39
A	EP 0 696 661 A (CIBA GEIGY AG) 14. Februar 1996 * Seite 1, Zeile 3 - Zeile 5; Ansprüche 1,15,16; Beispiel 3 * ---	1,3,7-9, 11	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	EP 0 531 849 A (BAYER AG) 17. März 1993 * Anspruch 1; Beispiel 1 * ---	1,3,7-9, 11	
A	EP 0 557 730 A (BAYER AG) 1. September 1993 * Seite 3, Zeile 8 - Zeile 22; Ansprüche 1,8; Beispiele 1,2 * ---	1,3,7,8, 11	
D,A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9507 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 95-048801 XP002106527 & JP 06 329607 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) , 29. November 1994 * Zusammenfassung * ---	1,2,8-10	D06L C11D
A	EP 0 757 094 A (BAYER AG) 5. Februar 1997 * Ansprüche 1,6 * ---	1,2,8-10	
A	EP 0 671 499 A (HOECHST AG) 13. September 1995 * Ansprüche 1-14 * ---	1,3,8	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	18. Juni 1999	Saunders, T	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer		nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		.....	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes	
		Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 10 3352

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
A	EP 0 604 813 A (BAYER AG) 6. Juli 1994 * Ansprüche 1,4,6 * ---	1,6,8,9
P,A	EP 0 831 165 A (BAYER AG) 25. März 1998 * Seite 3, Zeile 38 - Zeile 54; Anspruch 1; Beispiel 1 * -----	1-3,6-11
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	18. Juni 1999	Saunders, T
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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 99 10 3352

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.

18-06-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP 0696661 A	14-02-1996	BR 9503609 A	09-04-1996		
		JP 8081696 A	26-03-1996		
EP 0531849 A	17-03-1993	DE 4130484 A	18-03-1993		
		DE 59206098 D	30-05-1996		
		US 5372610 A	13-12-1994		
EP 0557730 A	01-09-1993	DE 4203797 A	12-08-1993		
		CA 2088952 A	11-08-1993		
		DE 59306905 D	21-08-1997		
		JP 6001998 A	11-01-1994		
		US 5510055 A	23-04-1996		
		ZA 9300886 A	23-09-1993		
EP 0757094 A	05-02-1997	DE 19528059 A	06-02-1997		
		AU 703102 B	18-03-1999		
		AU 6067796 A	06-02-1997		
		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		
		EP 0671499 A	13-09-1995	DE 4424820 A	14-09-1995
				CA 2144371 A	12-09-1995
CZ 9500611 A	15-11-1995				
FI 951100 A	12-09-1995				
JP 8049164 A	20-02-1996				
NO 950937 A	12-09-1995				
PL 307628 A	18-09-1995				
SI 9500079 A	31-10-1995				
ZA 9502003 A	23-11-1995				
EP 0604813 A	06-07-1994	DE 4244031 A	30-06-1994		
		DE 59309513 D	20-05-1999		
		EP 0821054 A	28-01-1998		
		JP 6298930 A	25-10-1994		
		US 5543490 A	06-08-1996		
EP 0831165 A	25-03-1998	DE 19638569 A	02-04-1998		
		JP 10110195 A	28-04-1998		

EPO FORM P0461

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