

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 382 664 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

21.01.2004 Patentblatt 2004/04

(51) Int Cl.7: **C11D 1/94**, C11D 11/00

(21) Anmeldenummer: **03015257.3**

(22) Anmeldetag: **07.07.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK

(72) Erfinder:

- **Schuler, Wilfried**
65551 Limburg (DE)
- **Walther, Wolfgang**
65830 Kriftel (DE)

(30) Priorität: **13.07.2002 DE 10231741**

(71) Anmelder: **Clariant GmbH**

65929 Frankfurt am Main (DE)

(74) Vertreter: **Paczkowski, Marcus, Dr. et al**

Clariant Service GmbH
Patente, Marken, Lizenzen
Am Unisys-Park 1
65843 Sulzbach (DE)

(54) **Flüssige Neutralreinigungsmittel**

(57) Flüssige Neutralreinigungsmittel werden beansprucht, die

und Wasser enthalten.

- 6 bis 16 Gew.-% Alkylethersulfat,
- 5 bis 7 Gew.-% Alkansulfonat
- 4 bis 8 Gew.-% Alkylalkoxylat
- 2 bis 4 Gew.-% amphoterer Tensid

EP 1 382 664 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft flüssige Neutralreinigungsmittel mit ausgezeichnetem homogenen, cremigen Erscheinungsbild enthaltend Alkylglykoethersulfat, sekundäres Alkansulfonat, Alkoholethoxylat und amphoterer Tensid.

[0002] An moderne Haushaltsreinigungsmittel und Geschirrspülmittel werden hohe Ansprüche gestellt: Sie müssen ein gutes und rasches Reinigungsvermögen gegenüber Schmutz und Fett haben, sehr gut hautverträglich, aber auch umweltverträglich sein.

Zur Minimierung von Transport-, Lager- und Verpackungskosten, sowie zur Verbesserung der Handhabung für den Verbraucher kommen moderne Reinigungs- und Geschirrspülmittel mit hohen Konzentrationen an Waschaktivsubstanzen und höheren Viskositäten in den Handel. Hochkonzentrierte Zubereitungen erfordern entweder den Einsatz von Lösungsmitteln und/oder Hydrotropen, die die unterschiedlichen Bestandteile in Lösung bringen oder aber Verdicker um eine klare und homogene Formulierung mit geeigneten Viskositäten zu erhalten und Gelbildung bei der Herstellung oder Lagerung der Mittel zu vermeiden. Üblicherweise werden hierfür nichtoberflächenaktive organische Lösungsmittel, wie Ethanol, Glykol, Polyglykole oder Lösungsvermittler, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate mit niedrigen Kettenlängen, wie zum Beispiel Toluol- oder Xylensulfonat eingesetzt. An Verdickern stehen Celluloseether und -derivate, Gelatine, Stärke, Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylamide, Polymethacrylate etc zur Verfügung. Wünschenswert ist, auf solche Verbindungen verzichten zu können, die kein oder wenig Waschaktivvermögen zeigen.

[0003] Gegenstand der Erfindung sind flüssige Neutralreinigungsmittel enthaltend im wesentlichen

- a) 6 bis 16 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 13 Gew.-%, Alkylethersulfat,
- b) 5 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 6 Gew.-% Alkansulfonat
- c) 4 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 7 Gew.-% Alkylalkoxylat und
- d) 2 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 3 Gew.-% amphoterer Tensid sowie Wasser.

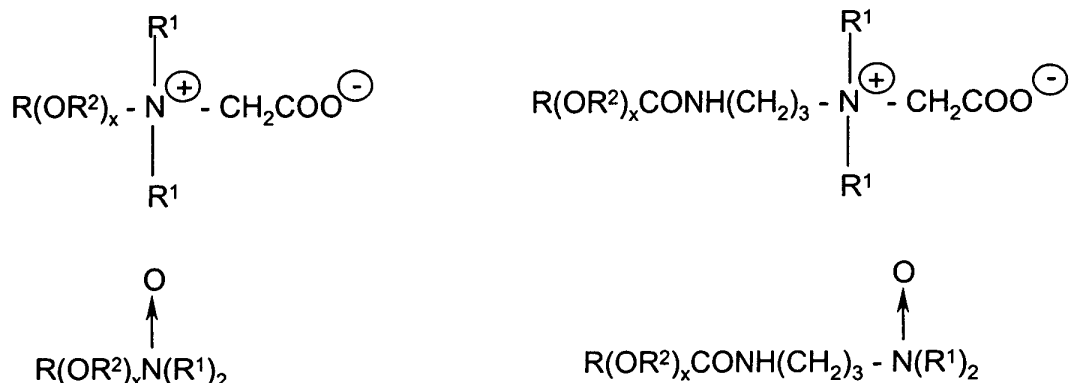
[0004] Die Alkylethersulfate sind vorzugsweise wasserlösliche Salze oder Säuren der Formel $RO(A)_mSO_3M$, worin R einen C_{10} - C_{24} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, bevorzugt einen C_{12} - C_{20} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest, besonders bevorzugt einen C_{12} - C_{18} -Alkyl- oder Hydroxyalkylrest darstellt. A ist eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m ist eine Zahl von 0 bis 6, typischerweise zwischen ca. 0,5 und ca. 6, besonders bevorzugt zwischen ca. 0,5 und ca. 3 und M ist ein Wasserstoffatom oder ein Kation wie z.B. ein Metallkation (z.B. Natrium, Kalium, Lithium, Calcium, Magnesium, etc.), Ammonium oder ein substituiertes Ammoniumkation. Beispiele für substituierte Ammoniumkationen sind Methyl-, Dimethyl-, Trimethylammonium- und quaternäre Ammoniumkationen wie Tetramethylammonium und Dimethylpiperidiniumkationen, sowie solche Ammoniumkationen, die von Alkylaminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon abgeleitet sind. Als Beispiele für Alkylethersulfate seien genannt C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat-(1,0)-sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat (2,25)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkyl-polyethoxylat (3,0)sulfat, C_{12} - C_{18} -Alkylpolyethoxylat (4,0)sulfat, wobei das Kation Natrium oder Kalium ist.

[0005] Als Alkansulfonate kommen vorzugsweise die bekannten (C_9 - C_{13})-Alkylbenzolsulfonate, alpha-Olefin-sulfonate und Alkansulfonate in Betracht. Geeignet sind auch Ester von Sulfosäuren bzw. die Disalze der alpha-Sulfosäuren. Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von 1 Mol Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden.

[0006] Unter den Alkylalkoxylaten werden bevorzugt ethoxylierte Alkohole, bevorzugt primäre Alkohole, mit bevorzugt 8 bis 22 C-Atomen und bevorzugt 1 bis 80 EO-Einheiten pro Mol Alkohol, eingesetzt, wobei der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt ist oder lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthält, so wie dies üblicherweise in Oxoalkoholresten der Fall ist. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{11} -Alkohole mit 3, 5, 7, 8 und 11 EO-Einheiten, (C_{12} - C_{15})-Alkohole mit 3, 6, 7, 8, 10 bzw. 13 EO-Einheiten, (C_{14} - C_{15})-Alkohole mit 4, 7 bzw. 8 EO-Einheiten, (C_{16} - C_{18})-Alkohole mit 8, 11, 15, 20, 25, 50 bzw. 80 EO-Einheiten und Mischungen derselben. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Es können auch Fettalkohol-EO/PO-Addukte eingesetzt werden, wie z.B. die ®Genapol-Typen 3970, 2909 und 2822 der Fa. Clariant GmbH.

Besonders bevorzugt sind die Kondensationsprodukte von Alkoholen, die eine Alkylkette von 10 bis 20 Kohlenstoffatomen enthalten, mit 2 bis 18 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol. Ebenso können die Alkoholethoxylate eine enge Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Narrow Range Ethoxylates") oder eine breite Homologenverteilung des Ethylenoxides ("Broad Range Ethoxylates") aufweisen. Beispiele von kommerziell erhältlichen nichtionischen Tensiden dieses Types sind Tergitol™ 15-S-9 (Kondensationsprodukt eines C_{11} - C_{15} linearen sekundären Alkohols mit 9 mol Ethylenoxid), Tergitol™ 24-L-NMW (Kondensationsprodukt eines C_{12} - C_{14} -linearen primären Alkohols mit 6 mol Ethylenoxid mit enger Molekulargewichtsverteilung). Besonders bevorzugt sind die unter dem Handelsnamen Genapol™ der Clariant GmbH erhältlichen Alkoholethoxylate.

[0007] Als Betaine und Aminoxyde kommen insbesondere solche der folgenden Formeln in Frage:



wobei R eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, jeder Rest R¹ unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten bedeuten oder zwei R¹-Gruppen über eine -O- oder -NH-Gruppe unter Ringbildung miteinander verbunden sind, R² eine Alkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, und x eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten.

[0008] Als Aminoxyde sind besonders bevorzugt C₁₀-C₁₈-Alkyldimethylaminoxide und C₈-C₁₂-Alkoxyethyl-Dihydroxyethylaminoxide und C₁₀-C₁₈-Acylamidopropyldimethylaminoxide.

[0009] Die erfindungsgemäßen Neutralreinigungsmittel können weitere spezifische Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Duft- und Farbstoffe, Perlglanzmittel, Schauminhibitoren, Sequestrierer enthalten. Insbesondere können diese Neutralreinigungsmittel Säuren oder Alkali enthalten, um den pH-Wert auf einen Bereich von 6,7 bis 7,3, vorzugsweise auf pH 7, einzustellen.

[0010] Die erfindungsgemäßen Mittel können als Schauminhibitoren Fettsäurealkylesteralkoxylyate, Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure, enthalten. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche oder dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

[0011] Die gewünschte Viskosität der Mittel kann durch Zugabe von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln oder durch Zugabe einer Kombination aus organischen Lösungsmitteln und Verdickungsmitteln eingestellt werden. Prinzipiell kommen als organische Lösungsmittel alle ein- oder mehrwertigen Alkohole in Betracht. Bevorzugt werden Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, geradkettiges und verzweigtes Butanol, Glycerin und Mischungen aus den genannten Alkoholen eingesetzt. Weitere bevorzugte Alkohole sind Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse unter 2000. Insbesondere ist ein Einsatz von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 600 und in Mengen bis zu 45 Gew.-% und von Polyethylenglykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 400 und 600 in Mengen von 5 bis 25 Gew.-% bevorzugt. Eine vorteilhafte Mischung aus Lösungsmitteln besteht aus monomerem Alkohol, beispielsweise Ethanol und Polyethylenglykol im Verhältnis 0,5 : 1 bis 1,2 : 1, wobei die erfindungsgemäßen Neutralreinigungsmittel 8 bis 12 Gew.-% einer solchen Mischung enthalten können. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Triacetin (Glycerintriacetat) und 1-Methoxy-2-propanol.

[0012] Als Verdickungsmittel werden bevorzugt gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titan-Stearate oder die Natrium und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon eingesetzt.

[0013] Um Spuren von Schwermetallen zu binden, können die Salze von Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) eingesetzt werden.

[0014] Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

[0015] Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch

EP 1 382 664 A1

Fettsäuremonoglykolester in Betracht.

[0016] Als Salze bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilikat (Wasserglas) zum Einsatz.

[0017] Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, Seifen und Silicone zu nennen.

[0018] Die erfindungsgemäßen Neutralreinigungsmittel zeichnen sich aus durch eine leichte Löslichkeit und Verdünnbarkeit in Wasser, gute Hautfreundlichkeit bei hohem Reinigungsvermögen und gute Lagerstabilität. Sie können zur Behandlung harter Oberflächen wie z.B. Fassaden, Fenster und Fußboden aus den verschiedensten Materialien, z.B. Metallen, Glas, Keramiken, Kunststoffen, Textilien etc., eingesetzt werden.

[0019] Nachfolgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiele

[0020] Alle Prozentangaben sind Gewichtsprozent. Die Gewichtsprozent der Waschaktivgehalte sind in Klammern angegeben.

Neutralreinigungsmittel 1

[0021] Gesamttensidgehalt: 29 Gew.-%

Zusammensetzung:

[0022]

A	42,8 %	(12 %)	®Genapol LRO flüssig
	10 %	(6)	®Hostapur SAS 60
	5 %	(5)	®Genapol OA 070
	3 %	(3)	®Genapol TSM
B	10 %	(3)	® Genagen CAB 818
	28,5 %		Wasser
	q.s.		Farbstoff, Konservierungsmittel, Parfüm
C	0,7 %		Natriumchlorid

Herstellung:

[0023]

I Die Komponenten von A wurden gemischt

II Zugabe der Komponenten B

III Anschließend wurde mit C die Viskosität eingestellt und gut homogenisiert

Neutralreinigungsmittel 2

[0024] Gesamttensidgehalt: 30,1 Gew.-%

Zusammensetzung:

[0025]

A	3 %	tri-Natriumcitrat x 2H ₂ O
	2 %	®Dequest 2066
B	34.5 %	Wasser
		Parfüm, Farbstoff, Konservierungsmittel
C	25 % (7)	®Genapol LRO flüssig
	10 % (6)	®Hostapur SAS 60

EP 1 382 664 A1

(fortgesetzt)

D	7 % (7)	®Genapol OA 40
	7 % (7)	®Genapol OA 70
	10 % (3.1)	®Genaminox LA
	1,0 %	Natriumchlorid
	0,5 %	®Kelzan RD (Kelco)

Herstellung:

[0026]

- I Die Komponenten A wurden in B gelöst,
- II Zugabe der Komponenten C,
- III Zugabe der Komponenten D, anschließend Homogenisierung

Chemische Beschreibung der eingesetzten Handelsprodukte

[0027]

Hostapur® SAS 60	sekundäres Natriumalkansulfonat (ca. 60 % WAS)
Genapol® LRO	C ₁₂ -C ₁₄ -Natriumalkyldiglycoethersulfat (30 % WAS)
Genagen® CAB 818	Cocoamidopropylbetain (ca. 30 % WAS)
Genapol® OA 040	C ₁₂ -C ₁₄ -Oxalkoholpolyglykoether mit 4 EO
Genapol® OA 070	C ₁₂ -C ₁₄ -Oxalkoholpolyglykoether mit 7 EO
Genapol® TSM	Mischung aus PEG-3 Distearat und Natriumlaurethsulfat
Genaminox® LA	Lauryldimethylaminoxid
®Dequest 2006	Phosphonat (Monsanto)
®Kelzan RD	Xanthan Gum (Kelco)

Patentansprüche

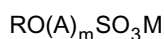
1. Flüssige Neutralreinigungsmittel enthaltend im wesentlichen

- a) 6 bis 16 Gew.-% Alkylethersulfat,
- b) 5 bis 7 Gew.-% Alkansulfonat
- c) 4 bis 8 Gew.-% Alkylalkoxylat
- d) 2 bis 4 Gew.-% amphoterer Tensid und Wasser.

2. Flüssige Neutralreinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie

- 5 bis 13 Gew.-% Alkylethersulfat,
- 5 bis 7 Gew.-% Alkansulfonat
- 5 bis 7 Gew.-% Alkylalkoxylat und
- 3 Gew.-% amphoterer Tensid enthalten.

3. Flüssige Neutralreinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Alkylethersulfat eine Verbindung der Formel

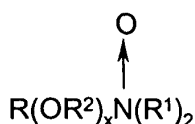
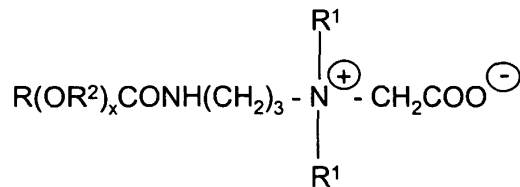
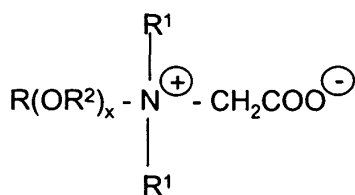


enthalten, worin R C₁₀-C₂₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl, A eine Ethoxy- oder Propoxyeinheit, m eine Zahl von 0 bis 6 und M ein Proton oder ein Metallkation bedeutet.

4. Flüssige Neutralreinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als Alkylalkoxylate mit 1

bis 80 Ethylenoxeinheiten oxethylierte C₈-C₂₂-Alkohole enthalten.

5. Flüssige Neutralreinigungsmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie als amphotere Tenside Verbindungen der folgenden Formeln enthalten



wobei R eine Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkylphenylgruppe mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, jeder Rest R¹ unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 1 bis 3 Ethylenoxeinheiten bedeuten oder zwei R¹-Gruppen über eine -O- oder -NH-Gruppe unter Ringbildung miteinander verbunden sind, R² eine Alkylengruppe mit 2 bis 3 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hiervon, und x eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten.

6. Verwendung der flüssigen Neutralreinigungsmittel nach Anspruch 1 zum Reinigen harter Oberflächen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 03 01 5257

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 3 928 249 A (NUNZIATA GENNARO ET AL) 23. Dezember 1975 (1975-12-23) * Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 35; Anspruch 1; Beispiele * * Spalte 4, Zeile 13 - Zeile 63 * ---	1-6	C11D1/94 C11D11/00
Y	DE 100 45 289 A (HENKEL KGAA) 28. März 2002 (2002-03-28) * Absätze [0030], [0035], [0038], [0065] - [0067], [0123]; Ansprüche 1-9; Beispiele * ---	1-6	
Y	WO 99 03968 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 28. Januar 1999 (1999-01-28) * Seite 6, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 20; Ansprüche; Beispiele * ---	1-6	
Y	US 5 952 278 A (MAO MARK HSIANG-KUEN ET AL) 14. September 1999 (1999-09-14) * Spalte 2, Zeile 2 - Zeile 43; Beispiele * * Spalte 7, Zeile 30 - Spalte 8, Zeile 18 * * Spalte 10, Zeile 47 - Spalte 11, Zeile 6 * ---	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C11D
Y	US 6 013 611 A (DRAPIER JULIEN ET AL) 11. Januar 2000 (2000-01-11) * Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 62; Ansprüche; Beispiele * -----	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 9. Oktober 2003	Prüfer Hillebrecht, D
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 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 03 01 5257

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.

09-10-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3928249 A	23-12-1975	KEINE	
DE 10045289 A	28-03-2002	DE 10045289 A1	28-03-2002
		AU 1220402 A	26-03-2002
		WO 0222770 A1	21-03-2002
		EP 1317522 A1	11-06-2003
WO 9903968 A	28-01-1999	US 5840676 A	24-11-1998
		AU 8294098 A	10-02-1999
		US 6048834 A	11-04-2000
		US 5912223 A	15-06-1999
		WO 9903968 A1	28-01-1999
US 5952278 A	14-09-1999	US 5599400 A	04-02-1997
		AT 178649 T	15-04-1999
		AU 705510 B2	27-05-1999
		AU 4510397 A	05-02-1998
		AU 685844 B2	29-01-1998
		AU 7643894 A	03-04-1995
		BR 9407498 A	25-06-1996
		CA 2170024 A1	23-03-1995
		CN 1322804 A	21-11-2001
		CN 1133610 A ,B	16-10-1996
		CZ 9600760 A3	14-08-1996
		DE 69417755 D1	12-05-1999
		DE 69417755 T2	11-11-1999
		DK 719321 T3	18-10-1999
		EG 21117 A	29-11-2000
		EP 0719321 A1	03-07-1996
		ES 2131703 T3	01-08-1999
		FI 961173 A	13-03-1996
		GR 3030286 T3	30-09-1999
		HU 74045 A2	28-10-1996
		JP 2904930 B2	14-06-1999
		JP 9502758 T	18-03-1997
		NO 961001 A	12-03-1996
		NZ 273214 A	27-04-1998
		PL 313441 A1	08-07-1996
		RU 2142981 C1	20-12-1999
		SK 31996 A3	09-07-1997
		WO 9507971 A1	23-03-1995
US 6013611 A	11-01-2000	KEINE	

EPO FORM P0461

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