

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 413 623 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.04.2004 Patentblatt 2004/18

(51) Int Cl.7: **C11D 1/88**, C11D 1/90,
C11D 1/92, C11D 3/02,
C07C 231/12

(21) Anmeldenummer: **02023572.7**

(22) Anmeldetag: **23.10.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Cognis Iberia, S.L.**
08755 Castellbisbal, (Barcelona) (ES)

(72) Erfinder:
• **Bigorra Llosas, Joaquin**
08203 Sabadell (ES)

• **Bonastre Gilabert, Nuria, Dr.**
08210 Barbera del Vall (ES)
• **Amela Conesa, Cristina**
08290 Cerdanyola del Vallés (ES)

(74) Vertreter: **Fabry, Bernd, Dr.**
Cognis Deutschland GmbH & Co.KG,
CRT-IP,
Postfach 13 01 64
40551 Düsseldorf (DE)

(54) **Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen**

(57) Vorgeschlagen werden konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

(a) 25 bis 55 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside und

(b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

EP 1 413 623 A1

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der grenzflächenaktiven Substanzen und betrifft wässrige Zubereitungen von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden, insbesondere von Betainen, die sich trotz hoher Aktivsubstanzkonzentration durch eine geringe Pastenviskosität auszeichnen.

Stand der Technik

[0002] Amphotere bzw. zwitterionische Tenside zeichnen sich durch ausgezeichnete Schaum- und Reinigungseigenschaften gepaart mit vorzüglicher Hautverträglichkeit aus. Sie dienen daher als wichtige Rohstoffe sowohl zur Herstellung von Detergentien (z.B. manuellen Geschirrspülmitteln) als auch Kosmetika (z.B. Haarshampoos). Aus der Gruppe dieser Verbindungen haben die Alkylbetaine, vorzugsweise die Alkylamidobetaine besondere Bedeutung erlangt, wobei das wichtigste Einzelprodukt zweifellos das Cocamidopropylbetain darstellt, welches beispielsweise unter der Bezeichnung Dehyton® PK (Cognis) im Handel erhältlich ist.

[0003] Amphotere bzw. zwitterionische Tenside gelangen als wässrige Zubereitungen in den Handel, wobei das Interesse der Hersteller insbesondere darauf gerichtet ist, Konzentrate zu verkaufen, d.h. die Menge an Wasser in den Zubereitungen möglichst gering zu halten. Diesem Wunsch sind jedoch Grenzen gesetzt, da sich der Aktivsubstanzgehalt nicht beliebig erhöhen lässt, weil die grenzflächenaktiven Substanzen - je nach weiteren Inhaltsstoffen - oberhalb eines Wertes von etwa 40 Gew.-% beginnt, eine lamellare gelförmige Phase zu bilden. Der damit verbundene extreme Anstieg der Viskosität, der mitunter auch erst während der Lagerung auftritt, macht es praktisch unmöglich, die Stoffe noch zu fördern oder zu pumpen. Solche Produkte sind für den Handel aber ungeeignet.

[0004] In der Vergangenheit hat es nicht an Ansätzen gemangelt, dem Problem des Viskositätsaufbaus und der Lagerungsvergelung Abhilfe zu verschaffen. Insbesondere zu nennen ist der Zusatz von freien Fettsäuren, gegebenenfalls zusammen mit Glycerin, wie er in der europäischen Patentschrift **EP 0560114 B1** (Goldschmidt) vorgeschlagen wird. Von Nachteil ist jedoch, dass Fettsäuren vergleichsweise teure Zusatzstoffe sind, nicht in allen nachfolgend hergestellten Endprodukten gerne gesehen werden und eine spürbare Absenkung der Pastenviskosität erst bei Werten von 1 bis 1,5 Gew.-% eintritt. Alternativ wird in der europäischen Patentschrift **EP 0730572 B1** (Cognis) vorgeschlagen, die Viskosität durch den Zusatz von Hydroxycarbonsäuren oder deren Salzen, speziell von Natriumcitrat, zu erniedrigen. Hier reichen zwar schon geringere Mengen, doch macht der Preis, welcher sich noch über dem Niveau der Fettsäuren befindet, das Verfahren nur bedingt attraktiv.

[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat folglich darin bestanden, neue konzentrierte wässrige amphotere bzw. zwitterionische Tensidzubereitungen zur Verfügung zu stellen, die sich bei einer Aktivsubstanzkonzentration von beispielsweise 25 bis 55 Gew.-% durch eine niedrige Brookfield-Viskosität (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von insbesondere weniger als 5.000 mPas auszeichnen und auch bei Lagerung nicht vergelen.

Beschreibung der Erfindung

[0006] Gegenstand der Erfindung sind konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

- (a) 25 bis 50 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside
- (b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass schon die Gegenwart sehr geringer Mengen an Alkalisulfaten, speziell an Natriumsulfat, ausreichen, um die Pastenviskosität hochkonzentrierter wässriger Zubereitungen von amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden sowohl durch Zugabe während der Herstellung, als auch durch nachträgliche Beimischung zu den Pasten, deutlich herabzusetzen. Insbesondere wird auch der unerwünschte Effekt der allmählichen Vergelung zuverlässig verhindert.

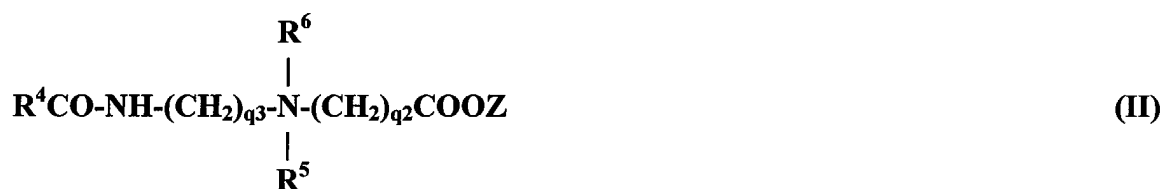
Amphotere Tenside

[0008] Beispiele für geeignete amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Beispiele für geeignete Alkylbetaine stellen die Carboxyalkylierungsprodukte von sekundären und insbesondere tertiären Aminen dar, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^3 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q_1 für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind die Carboxymethylierungsprodukte von Hexylmethylamin, Hexyldimethylamin, Octyldimethylamin, Decyldimethylamin, Dodecylmethylamin, Dodecyldimethylamin, Dodecylethylmethylamin, $\text{C}_{12/14}$ -Kokosalkyldimethylamin, Myristyldimethylamin, Cetyldimethylamin, Stearyldimethylamin, Stearylethylmethylamin, Oleyldimethylamin, $\text{C}_{16/18}$ -Talgalkyldimethylamin sowie deren technische Gemische.

[0009] Weiterhin kommen auch Carboxyalkylierungsprodukte von Amidoaminen in Betracht, die der Formel (II) folgen,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q_2 für Zahlen von 1 bis 6, q_3 für Zahlen von 1 bis 3 und Z wieder für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht. Typische Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, namentlich Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, mit N,N-Dimethylaminoethylamin, N, N-Dimethylaminopropylamin, N,N-Diethylaminoethylamin und N,N-Diethylaminopropylamin, die mit Natriumchloracetat kondensiert werden. Bevorzugt ist der Einsatz eines Kondensationsproduktes von $\text{C}_{8/18}$ -Kokosfettsäure-N,N-dimethylaminopropylamid mit Natriumchloracetat.

[0010] Weiterhin kommen auch Imidazoliniumbetaine in Betracht. Auch bei diesen Substanzen handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise durch cyclisierende Kondensation von 1 oder 2 Mol Fettsäure mit mehrwertigen Aminen wie beispielsweise Aminoethylethanolamin (AEEA) oder Diethylentriamin erhalten werden können. Die entsprechenden Carboxyalkylierungsprodukte stellen Gemische unterschiedlicher offenkettiger Betaine dar. Typische Beispiele sind Kondensationsprodukte der oben genannten Fettsäuren mit AEEA, vorzugsweise Imidazoline auf Basis von Laurinsäure oder wiederum $\text{C}_{12/14}$ -Kokosfettsäure, die anschließend mit Natriumchloracetat betainisiert werden.

Alkalisulfate

[0011] Bei den Alkalisulfaten handelt es sich um übliche anorganische Salze, wie beispielsweise Kalium- oder Natriumsulfat sowie deren Gemische. Der Einsatz von Natriumsulfat ist im Hinblick auf Preis und Verfügbarkeit bevorzugt.

Zubereitungen

[0012] Unter dem Begriff der oberflächenaktiven Zubereitungen sind die wässrigen Pasten der amphoteren bzw. zwitterionischen Tenside als solche zu verstehen; sie enthalten insbesondere keine weiteren oberflächenaktiven Stoffe, jedoch herstellungsbedingt Elektrolytsalze, insbesondere Natriumchlorid, nicht umgesetzte Ausgangsstoffe sowie gegebenenfalls geringe Mengen freier Fettsäuren bzw. deren Salze. Die Zubereitungen können alkalisch oder sauer eingestellt sein, d.h. typisch einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 oder 1 bis 6 aufweisen. Der Gehalt an amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden, der als "Aktivsubstanzgehalt" bezeichnet wird, kann - bezogen auf die Zubereitung - im Bereich von 25 bis 55 Gew.-% liegen und beträgt in der Regel 35 bis 45 Gew.-%. Der Gehalt an Alkalisulfat kann dem gegenüber zwischen 0,01 und 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% - ebenfalls bezogen

auf die Zubereitung - betragen. Die Menge an weiteren Inhaltsstoffe, die zum grenzflächenaktiven Charakter der Zubereitung jedoch nicht beitragen, speziell an Elektrolytsalzen wie Natriumchlorid, liegt typisch bei 5 bis 10 Gew.-%. Daraus ergibt sich ein üblicher Wassergehalt von etwa 35 bis etwa 60 und insbesondere 40 bis 50 Gew.-%. Die Viskosität derartiger Zubereitungen beträgt dann nach Brookfield, gemessen in einem RVT-Viskosimeter (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) weniger als 5.000 mPas und liegt vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 2.500 mPas.

Herstellverfahren

[0013] Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass der Zusatz der Alkalisulfate sowohl während der Herstellung als auch nachträglich erfolgen kann; letzteres kann dann bevorzugt sein, wenn man die Pastenviskosität sehr genau einzustellen wünscht. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, welches sich dadurch auszeichnet, dass man Fettamine bzw. Fettsäureaminoamide in Gegenwart von Alkalisulfaten mit Halogencarbonsäuren oder deren Alkalisalzen in an sich bekannter Weise betainisiert. Zur Durchführung der Betainisierung sei ausdrücklich auf den Inhalt der eingangs zitierten Schriften zum Stand der Technik verwiesen, so dass sich eine umfassende Wiederholung an dieser Stelle erübrigt. Alternativ betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung ein zweites Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, welches sich nun dadurch auszeichnet, dass man wässrigen Pasten von Alkylbetainen und/oder Alkylamidobetainen Alkalisulfate zusetzt. Wie schon oben erläutert, ist die Menge an Alkalisulfaten so zu berechnen, dass sich in den Endzubereitungen ein Gehalt von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% ergibt.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0014] Der Zusatz von Alkalisulfaten, speziell von Natriumsulfat, ist schon in sehr kleinen Mengen in vorzüglicher Weise geeignet, die Viskosität hochkonzentrierter, beispielsweise - bezogen auf Aktivsubstanz - 35 bis 45 Gew.-%iger Alkylbetain- oder Alkylamidobetainpasten soweit herabzusetzen, dass diese problemlos pump- und förderbar sind. Dabei ist es unerheblich, ob der Zusatz während der Herstellung oder nachträglich erfolgt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher die Verwendung von Alkalisulfaten zur Verminderung der Viskosität von konzentrierten wässrigen Zubereitungen amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside, wobei die Zusatzmenge - bezogen auf die Zubereitungen - 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 1 Gew.-% betragen kann. Die so erhaltenen Konzentrate eignen sich beispielsweise zur Herstellung von manuellen Geschirrspülmitteln oder Haarshampoos, in denen sie z.B. in Mengen von 1 bis 15 und insbesondere 3 bis 8 Gew.-% enthalten sein können.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

[0015] In einen 2-1-Vierhalskolben mit Thermometer, Kondensator, Wasserabscheider, N₂-Gaszuleitungsrohr und Rührer wurden 1083 g (5,3 mol) einer hydrierten Kokosfettsäure sowie 552 g (5,4 mol) N,N-Dimethylaminopropylamin gefüllt und unter Stickstoffstoffabdeckung auf 180°C erhitzt. Das Kondenswasser wurde kontinuierlich aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis die Säurezahl des Gemisches auf unter 5 abgesunken war. Danach wurde überschüssiges Amin im Vakuum entfernt. Auf diese Weise wurden 1500 g Kokosfettsäureamidopropyltrimethylamin erhalten und mit Wasser auf eine Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt. Die Zubereitung war praktisch fest.

Beispiel 1

[0016] Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, jedoch die Umsetzung der Kokosfettsäure mit dem N,N-Dimethylaminopropylamin in Gegenwart von 7,5 g (entsprechend 0,5 Gew.-% bezogen auf die Endzusammensetzung) Natriumsulfat wiederholt. Die Mischung wurde ebenfalls wieder mit Wasser auf eine Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% eingestellt und besaß eine Viskosität nach Brookfield (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von 4.500 mPas.

Beispiele 2 und 3, Vergleichsbeispiel V2

[0017] Einer wässrigen Zubereitung von Cocamidopropylbetain (Dehyton® PK, Cognis) mit einer Aktivsubstanzkonzentration von 45 Gew.-% wurden nachträglich 0,5 bzw. 1 Gew.-% Natriumsulfat zugesetzt. Anschließend wurde das Erscheinungsbild und die Viskosität der Pasten bei 5, 10, 15 und 25 °C untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Erscheinungsbild und Viskosität von Cocamidopropyl Betainpasten			
	Zusatzmenge Natriumsulfat [Gew.-%]		
	ohne	0,5 Gew.-%	1,0 Gew.-%
Erscheinungsbild			
- bei 25 °C	vergelt	dünnflüssig, trüb	dünnflüssig, klar
- bei 15 °C	vergelt	flüssig, trüb	dünnflüssig, klar
- bei 10 °C	fest	zähflüssig	dünnflüssig, klar
- bei 5 °C	fest	fest	dünnflüssig klar
Viskosität [mPas]			
- bei 25 °C	vergelt		< 3.000
- bei 15 °C	vergelt		< 3.000
- bei 10 °C	fest		< 3.000
- bei 5 °C	fest		< 3.000

Patentansprüche

1. Konzentrierte grenzflächenaktive Zubereitungen mit geringer Viskosität, enthaltend

- (a) 25 bis 55 Gew.-% amphotere bzw. zwitterionische Tenside und
(b) 0,01 bis 5 Gew.-% Alkalisulfate

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben mit Wasser sowie gegebenenfalls weiteren Elektrolytsalzen zu 100 Gew.-% ergänzen.

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten, welche ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen.
3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen Alkylbetaine der Formel (I) enthalten,



in der R¹ für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R³ für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, q₁ für Zahlen von 1 bis 6 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen Alkylamidobetaine der Formel (II) enthalten,



in der R^4CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 3 Doppelbindungen, R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R^6 für Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, $q2$ für Zahlen von 1 bis 6, $q3$ für Zahlen von 1 bis 3 und Z für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall oder Ammonium steht.

5. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen Natriumsulfat enthalten.
6. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 9 aufweisen.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zubereitungen einen pH-Wert im Bereich von 1 bis 6 aufweisen.
8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie eine Viskosität nach Brookfield, gemessen in einem RVT-Viskosimeter (20 °C, Spindel 1, 10 Upm) von weniger als 5.000 mPas aufweisen.
9. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet, dass** man Fettamine bzw. Fettsäureaminoamide in Gegenwart von Alkalisulfaten mit Halogen-carbonsäuren oder deren Alkalisalzen betainisiert.
10. Verfahren zur Herstellung von konzentrierten grenzflächenaktiven Zubereitungen mit geringer Viskosität, **dadurch gekennzeichnet, dass** man wässrigen Pasten von Alkylbetainen und/oder Alkylamidobetainen Alkalisulfate zusetzt.
11. Verwendung von Alkalisulfaten zur Verminderung der Viskosität von konzentrierten wässrigen Zubereitungen amphoterer bzw. zwitterionischer Tenside.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 02 3572

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	WO 95 14076 A (ALBRIGHT & WILSON) 26. Mai 1995 (1995-05-26)	11	C11D1/88 C11D1/90 C11D1/92 C11D3/02 C07C231/12
A	* Ansprüche * * Beispiel 1 * * Seite 16, Absatz 2 - Absatz 3 * * Seite 15, Absatz 4 - Absatz 6 *	1-10	

X	WO 93 25650 A (HENKEL CORP) 23. Dezember 1993 (1993-12-23)	11	
A	* Ansprüche 1-7,20-22,27-30,33,34,48 * * Beispiele * * Seite 15, Zeile 18 - Zeile 28 * * Seite 17, Zeile 3 - Zeile 23 *	1-10	

A	WO 99 27048 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 3. Juni 1999 (1999-06-03)	1-11	
	* Ansprüche 1-4,6-9,12-19 * * Beispiele *		

A	EP 0 656 346 A (WITCO SURFACTANTS GMBH) 7. Juni 1995 (1995-06-07)	1-11	
	* Ansprüche * * Beispiele *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	26. März 2003	Neys, P	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 02 02 3572

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

26-03-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9514076 A	26-05-1995	AU 678312 B2	22-05-1997
		AU 8107494 A	06-06-1995
		CA 2153900 A1	26-05-1995
		CN 1117741 A	28-02-1996
		WO 9514076 A1	26-05-1995
		EP 0679180 A1	02-11-1995
		GB 2284215 A ,B	31-05-1995
		HK 1005778 A1	22-01-1999
		JP 8505900 T	25-06-1996
		NZ 275820 A	24-11-1997
		PL 309892 A1	13-11-1995
WO 9325650 A	23-12-1993	AU 4408893 A	04-01-1994
		CA 2135641 A1	23-12-1993
		EP 0647262 A1	12-04-1995
		JP 7507833 T	31-08-1995
		MX 9303569 A1	29-04-1994
		WO 9325650 A1	23-12-1993
		US 6087320 A	11-07-2000
WO 9927048 A	03-06-1999	US 5877143 A	02-03-1999
		AU 1593999 A	15-06-1999
		BR 9814226 A	03-10-2000
		CA 2310404 A1	03-06-1999
		EP 1032628 A1	06-09-2000
		HU 0004356 A2	28-04-2001
		JP 2001524583 T	04-12-2001
		NO 20002578 A	19-07-2000
		PL 340548 A1	12-02-2001
		TR 200002175 T2	21-12-2000
		WO 9927048 A1	03-06-1999
EP 0656346 A	07-06-1995	EP 0656346 A1	07-06-1995
		DE 59305412 D1	20-03-1997
		ES 2099888 T3	01-06-1997

EPO FORM P0481

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