

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. November 2011 (03.11.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/134556 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 43/11 (2006.01) **C11D 3/00** (2006.01)
C11D 1/72 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH**; Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/000412

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Januar 2011 (29.01.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
EP10004428 27. April 2010 (27.04.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH** [DE/DE]; Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RATHS, Hans-Christian** [DE/DE]; Nelly-Sachs-Str. 13, 40789 Monheim (DE). **BOTH, Sabine** [DE/DE]; Pfarrer-Strerath-Str. 40, 41470 Neuss (DE). **BAUER, Frederic** [DE/DE]; Henkelstrasse 3, 40589 Düsseldorf (DE). **WEUTHEN, Manfred** [DE/DE]; Louveciennesstr. 33, 40764 Langenfeld (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BRANCHED HYDROXYALKYL POLYOXYLENE GLYCOL ETHERS

(54) Bezeichnung : VERZWEIGTE HYDROXYALKYLPOLYOXYLENGLYKOLETHER UND DEREN VERWENDUNG

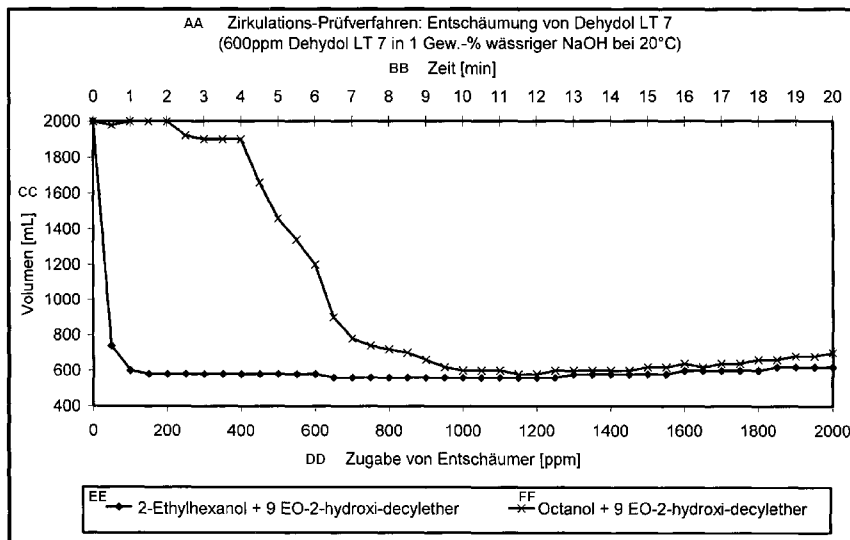


Abbildung 1a

AA Circulation test method: defoaming Dehydrol LT 7 (600 ppm Dehydrol LT 7 in 1 wt % aqueous NaOH at 20°C)
BB Time [min]
CC Volume [mL]
DD Addition of defoamer [ppm]
EE 2-ethylhexanol + 9 EO-2-hydroxy-decylether
FF Octanol + 9 EO-2-hydroxy-decylether

(57) Abstract: Certain branched hydroxyalkyl polyoxylene glycol ethers exhibit excellent characteristics as defoamers or foam-suppressing additives or as foam regulators for aqueous media that contain foaming agents, even at temperatures of 25 °C and below. Therefore, said branched hydroxyalkyl polyoxylene glycol ethers can be used in detergents and cleaning agents.

(57) Zusammenfassung: Bestimmte verzweigte Hydroxyalkylpolyoxylen-glykolether zeigen auch bei Temperaturen von 25 °C und darunter hervorragende Eigenschaften als Entschäumer oder Schaum drückende Zusätze bzw. als Schaumregulatoren für wässrige Mittel, die Schaumbildner enthalten. Diese verzweigten Hydroxyalkylpolyoxylen-glykolether können daher in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.



Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verzweigte Hydroxyalkylpolyoxylenglykoether und deren Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ausgewählte verzweigte Tenside vom Typ der Hydroxyalkylpolyoxylenglykoether und deren Verwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln, insbesondere zur Entschäumung, Schaumkontrolle oder Schaumunterdrückung wässriger Mittel, die schäumende Komponenten enthalten.
- 10 Wässrige Wasch- und Reinigungsmittel enthalten häufig Substanzen, die bei den Einsatzbedingungen zu einer unerwünschte Schaumbildung führen. Bei diesen Substanzen handelt es sich häufig um Anionentenside, z.B. vom Typ der Alkylbenzolsulfonate oder der linearen Alkylsulfate und Fettalkoholpolyglykoethersulfate, oder bestimmte nichtionische Tenside, wie
- 15 Alkyl(oligo)glycoside. Daneben können aber auch verschiedene Bestandteile der abzureinigenden Anschmutzungen oder im Anwendungssystem befindlichen bzw. in das Anwendungssystem eingetragene Stoffe mit oberflächenaktiven Eigenschaften Schäume bilden und/oder die Schaumneigung in einer Anwendung stabilisieren und somit die Entstehung von Schäumen verursachen oder verstärken. Exemplarische sind
- 20 Stoffe und Stoffgruppen wie z.B. Proteine, Polymere, verseifte Fette, Holzfasern und deren Inhaltsstoffe genannt, die Schäume bilden.
- Um einer unerwünschten Schaumbildung zu Begegnen werden daher entweder a) schaumdrückende Zusätze verwendet, d.h. Substanzen, die die Entstehung von Schäumen verhindern, oder es kommen b) Entschäumer zum Einsatz, das sind Mittel,
- 25 die bestehende Schäume zerstören können. Als dritte Kategorie c) sind Schaumregulatoren bekannt, das sind Substanzen, die eine Schaumbildung nicht vollständig unterbinden, aber das Schaumvolumen auf ein bestimmtes Maß begrenzen können. Details dazu finden sich in der Literatur, z.B. bei N.D. Denkov, Mechanisms of Foam Destruction by Oil-based Antifoams, Langmuir 2004, 20, 9463-9505, oder in
- 30 der TEGEWA Publikation „Schaum“ der Arbeitsgruppe „Oberflächenaktive Substanzen“ aus dem Jahr 2007. Schäume werden durch den festen und homogenen Tensidfilm auf der Flüssigkeit stabilisiert – Es ist daher die Aufgabe eines Entschäumers, diesen Film zu zerstören, bzw. eines schaumdrückenden Zusatzes dessen Bildung zu verhindern.

Als schaumdrückende oder entschäumende Zusätze werden üblicherweise hydrophobe Öle (z.B. Mineralöl, Paraffinöle, Fettalkohole und deren Ester, Fettsäuren und Silikonöle) und deren Kombination mit fein verteilten hydrophoben Feststoffen eingesetzt. Aber auch bestimmte nichtionische Tenside können entschäumende bzw.

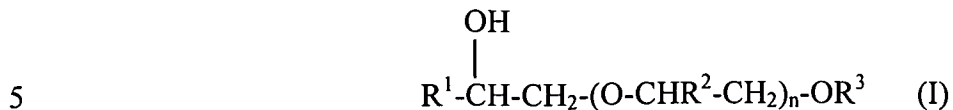
5 Schaum unterdrückende Wirkung zeigen. Hier werden zum Beispiel Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether eingesetzt. Es handelt sich dabei um bekannte Verbindungen, die z.B. durch Umsetzung eines 1,2-Epoxyalkans mit einem alkoxylierte Fettalkohol erhalten werden können. Hier wird als Beispiel für den Stand der Technik die DE 19738866 A1 herangezogen. In der EP 0 299 360 A2 z.B. werden
10 solche Verbindungen, und deren Verwendung als schaumdrückende Zusätze offenbart. Obwohl die breite Markush-Formel der EP 0 299 360 A2 auch verzweigte Derivate umfasst, werden in der Schrift dem Fachmann aber nur Verbindungen mit linearen Alkylresten konkret offenbart. In der EP 1 229 103 A1 werden Hydroxypolyoxylenglykolether und deren Einsatz in Reinigungsmitteln offenbart,
15 wobei in der Beschreibung auch die Verwendung verzweigter Alkohole zur Herstellung beschrieben wird, ohne dass konkrete Verbindungen dieses Typs oder deren Eigenschaften offenbart würden.

Obwohl bereits viele Substanzen bekannt sind, die als Entschäumer bzw.
20 schaumunterdrückende Zusätze in wässrigen Mitteln geeignet sind, werden weiterhin neue Substanzen gesucht. Da aktuelle Wasch- und Reinigungsmittel bei Verbrauchern und industriellen bzw. gewerblichen Anwendern gefragt sind, die ihre Wirkung bei möglichst niedrigen Einsatztemperaturen (vorzugsweise weniger als 30 °C und insbesondere bei Temperaturen von weniger als 25 °C) entfalten, werden auch
25 Entschäumer bzw. schaumunterdrückende Zusätze oder Schaumregulatoren gesucht, die entweder bei diesen niedrigen Temperaturen die gleiche Wirksamkeit zeigen, wie bekannte Verbindungen bei höheren Einsatztemperaturen, oder bei gleichen Temperaturen eine bessere Wirksamkeit zeigen als Substanzen des Standes der Technik.

30

Es wurde nun gefunden, dass bestimmte, ausgewählte Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether diese gewünschten Eigenschaften zeigen.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 für einen gesättigten linearen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen steht, R^2 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet wobei der Rest R^3 für einen einfach oder mehrfach verzweigten, gesättigten Alkylrest mit 5 bis 24 C-Atomen steht und der Index n für ganze oder gebrochene Zahlen von 2 bis 20 steht.

Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether sind im Prinzip bekannt. In der oben bereits zitierten EP 299 360 A2 finden sich in der Beschreibung auch Hinweise auf verzweigte Reste R^1 oder R^3 ohne dass Verbindungen gemäß der Beschreibung der vorliegenden Formel (I) konkret und unzweideutig vorbeschrieben worden wären.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung basiert nun auf der überraschenden Erkenntnis, dass bei ausschließlicher Variation des Polyoxyglykol-terminalen Restes R^3 die entschäumende bzw. schaumunterdrückende Wirkung der Hydroxyalkylpolyglykolether bei niedrigen Temperaturen erhalten bleibt, wohingegen die aus dem Stand der Technik konkret offenbarten rein linearen Derivate ihre Wirksamkeit einbüßen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden üblicherweise durch Umsetzung von alkoxylierten verzweigten Fettalkoholen mit Alkyloxiranen in Gegenwart alkalischer Katalysatoren hergestellt. Die Herstellverfahren sind an sich bekannt und werden auch in der EP 0 299 360 A2 offenbart. Die verzweigten Reste R^3 in der allgemeinen Formel (I) stammen also aus dem Alkohol, der vor der Umsetzung mit dem Oxiran alkoxyliert worden ist.

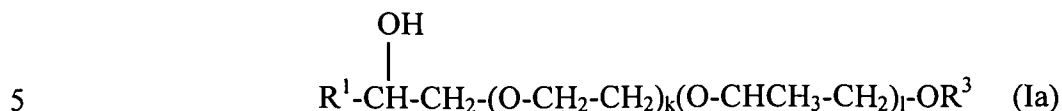
Als verzweigte Alkohole kommen z.B. die vier Isopentanoole, insbesondere der Isoamylalkohol (3-Methylbutan-1ol) in Frage, sowie als weitere Beispiele 2-Methylpentyl-, 2-Methylhexyl-, 2-Methylheptyl-, 2-Methyloctyl-, 2-Methylnonyl-, 2-Methyldecylalkohol, sowie 2-ethylpropyl-, 2-Ethylbutyl-, 2-Ethylpentyl-, 2-Ethylhexyl-, 2-Ethylheptyl-, 2-Ethyloctyl-, 2-Ethyl-nonyl-, 2-Ethyldecylalkohol in

Frage. Auch 3-Methyl- oder 3-Ethylpentanol, -hexanol, -heptanol, -octanol, und – nonanol sind geeignete verzweigte Alkohole. Auch Isononanol oder Isodecanol sind geeignete verzweigte Alkohole im Sinne der vorliegenden Lehre. Neben den einfach verzweigten Alkoholen können auch mehrfach verzweigte Alkohole mit 6 bis 12 C-
5 Atomen geeignet sein. Die Alkohole können auch in Form beliebiger Mischungen untereinander eingesetzt werden. Es können vorzugsweise auch alle durch Guerbet-Reaktion erhaltenden verzweigten Alkohole mit 6 bis 12 C-Atomen bzw. deren Mischungen besonders geeignet sein.

Besonders bevorzugt ist der 2-Ethylhexylalkohol oder das Isooctanol. 2-Ethylhexanol
10 ist ein synthetischer Alkohol, der auf Propen als Rohstoff basiert. Propen wird mit CO und Wasserstoff zum Butanal umgesetzt, welches dann durch Aldolkondensation zu 2-Ethyl-3-hydroxyethanol umgesetzt wird. Nach Wasserabspaltung und katalytischer Hydrierung erhält man 2-Ethylhexanol.

Isooctanol kann auch durch sogenannte Oxo-Synthese aus Olefinen, Kohlenmonoxid
15 (CO) und Wasserstoff erhalten werden. Diese Synthese nennt man auch Hydroformylierung. Die bei der Hydroformylierung gebildeten Aldehyde werden anschließend hydriert. Je nach eingesetztem Olefin werden verschiedene primäre Isoalkohole erhalten. So erhält man aus einem Isohepten-Gemisch durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung eine Mischung, bestehend
20 zumeist aus 3,3-, 3,5- und 4,5-Dimethyl-1-hexanol neben 3- und 5-Methyl-1-heptanol. Auch 6-Methyl-1-heptanol ist ein verbreiteter großtechnisch verfügbarer Isooctanol. Weitere besonders geeignete verzweigte Alkohole sind das Isononanol und Isodecanol, auch hier liegen Gemische vor. Isononanol ist nämlich ein Gemisch verzweigter primärer Isononanol mit einem großen Anteil von 3,5,5-Trimethyl-
25 hexan-1-ol. Beim Isodecanol liegt ein Gemisch von isomeren Trimethylheptanolen neben 3,5-Dimethyloctan-1-ol vor.

Die Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether der allgemeinen Formel (I) können Ethylenoxidgruppen, Propylenoxidgruppen oder sowohl Ethylenoxid- als auch
30 Propylenoxidgruppen zusammen enthalten, wobei diese dann entweder blockweise oder randomisiert im Molekül vorliegen können. Sofern Propylenoxid-Gruppen enthalten sind folgen diese der allgemeinen Formel (Ia):



Wobei die Reste R^1 und R^3 die oben genannte Bedeutung haben und der Index k eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 16 bedeutet, und l für eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 3 und insbesondere 1 bis 2 steht, mit
 10 der Maßgabe, dass $k + l = n$ ist. Der Wert der Index k in der allgemeinen Formel (Ia) liegt dann bei 2 bis 16, vorzugsweise 4 bis 12 und insbesondere 6 bis 10.

Bevorzugte Verbindungen dieses Typs enthalten z.B. 2 mol Propylenoxid und 10 mol Ethylenoxid pro mol des Hydroxyalkylpolyoxylenglykolethers, oder 14 mol Ethylenoxid und 3 mol Propylenoxid pro Mol des Hydroxyalkyl-
 15 polyoxylenglykolethers.

Die Reihenfolge der Gruppen $(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_k(\text{O-CHCH}_3\text{-CH}_2)_l$ in der Formel (Ia) legt keine Reihenfolge fest, vielmehr umfasst bzw. steht diese Formel für alle denkbaren blockweise wie randomisiert verteilte Gruppen $(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_k$ und $(\text{O-CHCH}_3\text{-CH}_2)_l$
 20 innerhalb der Markush-Formel (Ia). Es werden dabei insbesondere solche Verbindungen der Formel (Ia) ausgewählt, bei denen der Anteil an Propylenoxid-Gruppen $(\text{O-CHCH}_3\text{-CH}_2)$ kleiner ist, als der Anteil an Ethylenoxidgruppen $(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)$. Es ist auch möglich z.B. rein ethoxylierte und rein propoxylierte Verbindungen der Formel (I) nebeneinander zu verwenden.

25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten aber immer Ethylenoxid, vorzugsweise enthalten sie nur Ethylenoxidgruppen, sind also frei von Propylenoxid-Gruppen.

Der Alkoxylierungsgrad, in der allgemeinen Formel (I) (d.h. der Anteil an Alkoxidgeuppen, also Ethylenoxid und/oder Propylenoxidgruppen) durch den Index n charakterisiert, beträgt vorzugsweise von 3 bis 20, bzw. von 5 bis 15 und insbesondere von 6 bis 11.
 30

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden solche Moleküle der Formel
 35 (I) ausgewählt, bei denen R^2 für ein Wasserstoffatom steht (es handelt sich hier um

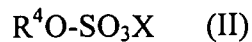
ausschließlich ethoxylierte Derivate), und der Rest R^3 für einen 2-Ethylhexyl-Rest steht. Ebenfalls bevorzugt sind Hydroxyalkylpolyoxylenglykoether nach der allgemeinen Formel (I) in der R^3 für einen 2-Ethylhexylrest steht und n eine ganzzahlige oder gebrochene Zahl von 6 bis 10 und insbesondere von 7 bis 9 bedeutet und R^1 einen linearen Alkylrest mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet.

Der Rest R^1 stammt aus dem Oxiran welches bei der Umsetzung zum Einsatz kommt. Vorzugsweise werden für R^1 in der Formel (I) lineare gesättigte Alkylreste mit 6 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 und insbesondere 8 bis 10 C-Atomen ausgewählt.

Die Verbindungen nach der allgemeinen Formel (I) eignen sich zum Entschäumen wie auch als schaumdrückende Zusätze oder als Schaumregulatoren für wässrige Systeme, Mittel oder Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen, die schäumenden und/oder schaumstabilisierende Komponenten enthalten. Neben schäumenden oberflächenaktiven Substanzen, wie Tensiden, können auch andere Substanzen, die in erster Linie aus Anschmutzungen eingetragen werden, wie Proteine, Polymere, verseifte Fette, Holzfasern und deren Inhaltsstoffe sowie Saponine Schäume bilden und/oder stabilisieren und somit als schäumende Komponente, Schaumstabilisator und/oder Schaumbildner wirken.

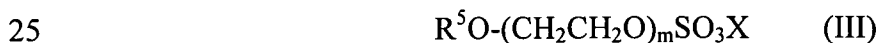
Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können auch als Schaumregulatoren eingesetzt werden. Als schäumende Tenside kommen insbesondere anionische Tenside, hier vorzugsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate und/oder Alkylbenzolsulfonate in Frage. Als weitere Schaumbildner wären schäumende nichtionische Tenside wie beispielsweise Alkyl(oligo)glycoside und alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte Fettalkohole, aber auch Aminoxide, Betaine, Fettsäureamide und deren alkoxylierten Derivate und andere kationische Tenside zu nennen.

Unter Alkyl- und/oder Alkenylsulfaten, die auch häufig als Fettalkoholsulfate bezeichnet werden, sind die Sulfatierungsprodukte primärer Alkohole zu verstehen, die der Formel (II) folgen,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele für Alkylsulfate, die im Sinne der Erfindung Anwendung finden können, sind die Sulfatierungsprodukte von Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technischen Gemischen, die durch Hochdruckhydrierung technischer Methylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Die Sulfatierungsprodukte können vorzugsweise in Form ihrer Alkalisalze und insbesondere ihrer Natriumsalze eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Alkylsulfate auf Basis von $C_{16/18}$ -Talgfettalkoholen bzw. pflanzliche Fettalkohole vergleichbarer C-Kettenverteilung in Form ihrer Natriumsalze.

Alkylethersulfate ("Ethersulfate") stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch SO_3 - oder Chlorsulfonsäure (CSA)-Sulfatierung von Fettalkohol- oder Oxoalkoholpolyglycolethern und nachfolgende Neutralisation hergestellt werden. Im Sinne der Erfindung kommen Ethersulfate in Betracht, die der Formel (III) folgen,



in der R^5 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfate von Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 10 mol und insbesondere 2 bis 5 mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol,

Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze. Die Ethersulfate können dabei sowohl eine konventionelle als auch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von
 5 Ethersulfaten auf Basis von Addukten von durchschnittlich 2 bis 3 mol Ethylenoxid an technische C_{12/14}- bzw. C_{12/18}- Kokosfettalkoholfractionen in Form ihrer Natrium- und/oder Magnesiumsalze.

Alkylbenzolsulfonate folgen vorzugsweise der Formel R-Ph-SO₃X in der R für einen
 10 verzweigten, vorzugsweise jedoch linearen Alkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ph für einen Phenylrest und X für ein Alkali- und/oder Erdalkalimetall, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Vorzugsweise werden Cumolsulfonat, xylolsulfonat, Toluosulfonat, Dodecylbenzolsulfonate, Tetradecylbenzolsulfonate,
 15 Hexadecylbenzolsulfonate sowie deren technische Gemische z.B. in Form der Natriumsalze eingesetzt.

Alky(oligo)glycoside ebenfalls bekannt. Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel (IV)

20



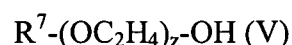
folgen in der R⁶ für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für
 25 Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.
 30 Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine

gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner/gleich 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,6 vorzugsweise 1,2 bis 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^6 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxo-synthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 - C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 - C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^6 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Die Wirksamkeit der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bei der Entschäumung oder als Schaumdrücker bzw. als schaumkontrollierender Zusatz ist bei wässrigen Systemen, Emulsionen oder Lösungen, die Alkyl(oligo)glycoside enthalten besonders ausgeprägt und somit die Verwendung hierbei bevorzugt.

Fettalkoholethoxylate folgen der allgemeinen Formel (V)

30



in der R^7 für lineare oder verzweigte Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen steht und z eine Zahl von 1 bis 30 und vorzugsweise von 1 bis 15,

und insbesondere von 1 bis 10 bzw. 1 bis 5 steht. Typische Beispiele sind die Addukte von durchschnittlich 1 bis 20 mol an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind Addukte von 10 bis 40 mol Ethylenoxid an technische Fettalkohole mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder vorzugsweise Talgfettalkohol. Besonders bevorzugte Fettalkoholethoxylate basieren auf Talgalkohole, die mit 5 bis 25 und vorzugsweise 7 bis 15 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol ethoxyliert sind.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich dabei darin aus, dass sie ihre schaumunterdrückenden bzw. entschäumende oder schaumkontrollierende Wirkung bei niedrigeren Temperaturen als z.B. die linearen Isomeren oder andere Mittel des Standes der Technik wie Silikonentschäumer zeigen. Die Wirkung tritt bereits bei Temperaturen von weniger als 30 °C, insbesondere Temperaturen von kleiner/gleich 25 °C und sogar bei 20 °C und niedrigeren Temperaturen auf. Außerdem können die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit einer Vielzahl anderer Tenside und sonstigen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln kombiniert und formuliert werden. Die erfindungsgemäßen Mittel haben aber nicht, wie man es bei herkömmlichen entschäumenden Zusätze, wie z.B. hydrophobe Öle (z.B. Mineralöl, Paraffinöle, Fettalkohole und deren Ester, Fettsäuren und Silikonöle) beobachtet, einen nachteiligen Einfluss oder Effekt auf sonstige Reinigungskomponenten oder auf das Reinigungsergebnis oder die Reinigungsleistung. Durch den Zusatz der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ist sogar unerwarteter Weise eine Verbesserung der Reinigungsleistung in Reinigungsanwendungen zu beobachten.

Die vorliegende Lehre umfasst auch ein Verfahren zum Entschäumen von wässrigen Tensidsystemen (das umfasst auch wässrige Emulsionen oder dispersionen)

vorzugsweise von Lösungen, wobei man bei Temperaturen von kleiner gleich 25 °C Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) in Mengen von mindestens 25 ppm, vorzugsweise von mindesten 50 und insbesondere von mindestens 100 ppm (mg/kg Tensidlösung) der wässrigen Tensidlösung zusetzt. Die Zugabe kann auch portionsweise erfolgen. Es ist auch möglich, eine wässrige Lösung, enthaltend die Verbindungen der Formel (I) vorzulegen, und diese dann mit dem zu entschäumenden Medium in Kontakt zu bringen bzw. dieses zuzusetzen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können somit vorteilhaft als Additiv verwendet werden, um z.B. in bestehenden oder neu zu entwickelnden Formulierungen von Wasch- und Reinigungsmittel zum Entschäumen, als Schaumdrücker oder als Schaumregulator Verwendung zu finden.

Die Verbindungen der Formel (I) zeigen weiterhin besondere vorteilhafte Eigenschaften: So tritt bei Silikon-Entschäumern - in der Regel handelt es sich hier um mit Silikonölen hydropho-modifizierte Silica-Partikel - keine dauerhafte Wirkung auf, d.h., dass man immer wieder Entschäumer zudosieren muss, um neue Schaumbildung zu vermeiden. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether gemäß der allgemeinen Formel (I) führt bereits durch einmalige Zugabe zu einer dauerhaften entschäumenden Wirkung. Damit wird die Menge an Entschäumer-Substanzen deutlich verringert, da die Menge an Aktivsubstanz gegenüber den Silikonentschäumern nicht erhöht werden muss. Außerdem wirken die Substanzen gemäß der vorliegenden Lehre im Vergleich zu anderen flüssigen Entschäumern schneller, eine Eigenschaft, die bei vielen Anwendungen vorteilhaft ist.

Außerdem sind die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in der Lage auch Schäume, die durch Alkyl(oligo)glycoside gebildet werden wirksam zu unterdrücken bzw. zu vermeiden. Eine Eigenschaft, die andere Entschäumer nicht aufweisen.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können dabei zur Entschäumung bzw. als schaumdrückende Zusätze oder als Schaumregulatoren für alle Arten wässriger Lösungen, aber auch für alle Arten von Emulsionen (insbesondere vom Typ W/O und O/W) oder Dispersionen eingesetzt werden. Es kann sich z.B. um Waschflotten oder Reinigungsmittellösungen handeln, bei denen keine oder nur eine geringe Schaumentwicklung auftreten soll.

Besonders bevorzugt können die Hydroxypolyoxylenglykoether der allgemeinen Formel (I) für Reinigungsmittel im Bereich der industriellen und institutionellen Reinigung harter Oberflächen, z.B. bei der Reinigung von Flaschen aus Glas, Kunststoff oder Metall eingesetzt werden. Auch verschiedensten Sprüreinigungsanwendungen oder so genannten CIP-Reinigungsanwendungen (cleaning in place) die entschäumende, schaumunterdrückende oder schaumkontrollierende Zusätze in der Anwendung erfordern wie es z.B. bei der Reinigung von Tanks (z.B. zur Lagerung von flüssigen Lebensmitteln, die Schaumbildner enthalten, wie bei der Bierherstellung) können derartige Reinigungsmittel mit Vorteil verwendet werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind schaumkontrollierte Produkte für die Oberflächenpflege von Fußbodenbelägen mit manuellen, halbautomatisierten oder automatisierten Reinigungsgeräten.

Durch die Reduzierung der Temperatur der wässrigen Tensidlösung kann z.B. der Energieeinsatz bei der Reinigung gegenüber herkömmlichen Entschäumern verringert werden, oder man kann die Einsatzmenge bei gleicher Temperatur verringern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Wasch-, Spül-, und Reinigungsmittel, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten, vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mittel, und insbesondere von 0,01 bis 2 Gew.-%. Diese Wasch- und Reinigungsmittel können fest, flüssig oder gelförmig sein und sie enthalten neben den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) noch weitere charakteristische Inhaltsstoffe, wie Tenside, Bleichmittel und -aktivatoren, Buildersubstanzen, Komplexbildner, Hydrotrope, nicht-wässrige Lösungsmittel, Polymere, Farb- und Duftstoffe, anorganische und/oder organische pH-Regulantien, Konservierungsmittel, Biozide und/oder Verdicker.

Beispiele

Herstellung der Hydroxypolyoxylenglykoether:

2-Ethylhexylalkohol bzw. n-Octanol wurden jeweils in Gegenwart von
5 Natriummethylat als Katalysator mit Ethylenoxid bei 160 °C zum ethoxylierten
Alkohol mit 9 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol umgesetzt und anschließend
neutralisiert. Der ethoxylierte Alkohol aus dem ersten Schritt wurde anschließend in
einem zweiten Reaktionsschritt bei 160 – 180 °C in Gegenwart von Natriummethylat
als Katalysator mit einem C₁₀-Alkylepoxid zum gewünschten 2-Ethylhexyl-9-EO-
10 hydroxydecylether (E1) bzw. Isooctanol-9EO-hydroxydecylether (V1) umgesetzt und
neutralisiert.

Anwendungstechnische Untersuchungen:

Die Verbindungen E1 und V1 wurden jeweils auf ihre Eignung als
15 schaumkontrollierende und schaumdrückende Mittel bzw. als Entschäumer
untersucht:

Die Messung der entschäumenden Wirkung erfolgte gemäß der DIN Methode
14371:2004 in einem Zirkulationsprüfverfahren.

20 Es wurden bei 20 °C und bei 40 °C 500 mL einer 1 Gew.-% wässrigen NaOH-
Lösung mit 600 ppm eines schäumenden nichtionischen Tensids vom Typ der
Fettalkoholethoxylate (Dehydol® LT 7 der Fa. Cognis) versetzt und ein Schaum mit
einem Aktivschaumvolumen von 2000 mL erzeugt. Zu diesem Schaum wurden dann
unterschiedliche Mengen der Verbindungen E1 bzw. V1 zur Entschäumung zugesetzt.
25 Die Ergebnisse sind in der Abbildung 1a (20 °C) und Abbildung 1b (40 °C)
wiedergegeben.

Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäße Verbindung E1 jeweils bereits bei einer
niedrigeren Dosierung eine entschäumende Wirkung im Vergleich zur Substanz V1
zeigt.

30

In einem weiteren Test wurde wie oben verfahren, allerdings wurde statt des Dehydol
® LT 7 ein Alkyl(oligo)glycosid (Glucopon® 425 N/HH der Fa. Cognis) als Tensid
verwendet. Wieder wurden die Substanzen E1 und V1 zugesetzt und die
entschäumende Wirkung in Abhängigkeit von der zudosierten Menge gemessen. Die

Ergebnisse finden sich in der Abbildung 2. Auch hier wirkt das erfindungsgemäße Mittel E1 besser als die Vergleichssubstanz V1.

In einem weiteren Test, der analog zu den obigen Versuchen durchgeführt wurde, wurde als schäumendes Tensid ein anionisches Tensid vom Typ der Alkylbenzolsulfonate (Arlicon® AT 50) verwendet. Die Messtemperatur betrug diesmal 65 °C. Die Ergebnisse der Messung finden sich in der Abbildung 3. Wieder zeigt das erfindungsgemäße verzweigte Produkt E1 eine bessere Wirksamkeit als das lineare Vergleichsprodukt V1.

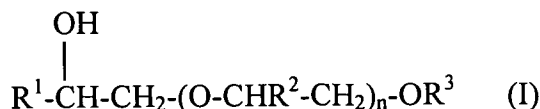
Zur Messung der schaumunterdrückenden Wirkung wurde mittels eines Zirkulationsprüfverfahrens bei 20 °C zu 400 mL einer wässrigen NaOH-Lösung (1 Gew.-%) einmal 250 ppm E1 und in einem zweiten Versuch 250 ppm V1 zugegeben. Anschließend wurde alle 30 Sekunden jeweils in Schritten von 50 ppm das stark schäumende Alkyl(oligo)glycosid Glucopon® 425 N/HH zudosiert und die Schaumentwicklung gemessen. Die Ergebnisse finden sich in der Abbildung 4. E1 zeigt eine bessere Schaumunterdrückung als V1.

Es wurde weiterhin das Reinigungsvermögen der erfindungsgemäßen Verbindung E1 gegenüber anderen entschäumenden Tensiden des Standes der Technik gemessen. Dazu wurden jeweils 1 Gew.-% des Tensids (Aktivsubstanzgehalt) in destilliertem Wasser bei 25 °C in einem Gardner-Test auf PVC mit einer Standardanschmutzung (IPP 83/21) geprüft. Zum Vergleich wurden neben E1 ein propoxylierte Fettalkohol (V2) und eine Silikonemulsion (V3) eingesetzt. E1 erreichte eine Reinigungsleistung von 75 %, V2 38 % und V3 45 %.

In einem weiteren Test wurden die Verbindung E1 mit einem handelsüblichen Silikonentschäumer (TEGO® Antifoam 1488 – Fa. Evonik) verglichen. Als Schaumbildner kam das Arlicon® AT 50 zum Einsatz. Wie aus Abbildung 5 zu entnehmen ist, entschäumt E1 wirksamer – außerdem bleibt die Wirkung auch über einen langen Zeitraum erhalten, wohingegen der Silikonentschäumer keine nachhaltige schaumkontrollierende Wirkung entfalten kann.

Patentansprüche

1. Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



in der R^1 für einen gesättigten linearen Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen steht,
 R^2 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet dadurch
 gekennzeichnet, dass R^3 für einen einfach oder mehrfach verzigten,
 gesättigten Alkylrest mit 5 bis 24 C-Atomen bedeutet und n für ganze oder
 gebrochene Zahlen von 2 bis 20 steht.

2. Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether nach Anspruch 1, dadurch
 gekennzeichnet, dass R^2 für ein Wasserstoffatom und der Rest R^3 für einen 2-
 Ethylhexyl-Rest oder einen Isooctanol-Rest steht.

3. Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether nach mindestens einem der Ansprüche 1
 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^1 für einen gesättigten linearen Alkylrest
 mit 6 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 und insbesondere 8 bis 10 C-Atomen steht.

4. Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether nach mindestens einem der Ansprüche 1
 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Index n in der allgemeinen Formel (I)
 für gerade oder gebrochene Zahlen von 3 bis 20, vorzugsweise von 5 bis 15
 und insbesondere von 6 bis 11 steht.

5. Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether nach mindestens einem der Ansprüche 1
 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in der allgemeinen Formel (I) R^3 für einen
 2-Ethylhexylrest steht und n eine geradzahlige oder gebrochen Zahl von 6 bis
 10 und insbesondere von 7 bis 9 bedeutet und R^1 einen linearen Alkylrest mit
 6 bis 12 C-Atomen bedeutet.

6. Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R^2 in der allgemeinen Formel (I) für ein Wasserstoffatom steht.
- 5 7. Verwendung von Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether der allgemeinen Formel (I) gemäß der Beschreibung im Anspruch 1 als Entschäumer oder schaumkontrollierender oder schaumdrückender Zusatz für wässrige Mittel, die Schaumbildner enthalten.
- 10 8. Verwendung nach dem Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die entschäumende schaumkontrollierende oder schaumdrückende Wirkung bereits bei Temperaturen von kleiner/gleich 25 °C, vorzugsweise von kleiner/gleich 20 °C auftritt.
- 15 9. Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, enthaltend Hydroxyalkylpolyoxylenglykolether der allgemeinen Formel (I) gemäß der Beschreibung im Anspruch 1.
- 20 10. Verfahren zum Entschäumen von wässrigen Mitteln, enthaltend Schaumbildner, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen von kleiner/gleich 25 °C, vorzugsweise kleiner/gleich 20 °C Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (I) wie im Anspruch 1 beschrieben, der wässrigen Mittel in Mengen von mindestens 25 ppm zusetzt.

Abbildungen

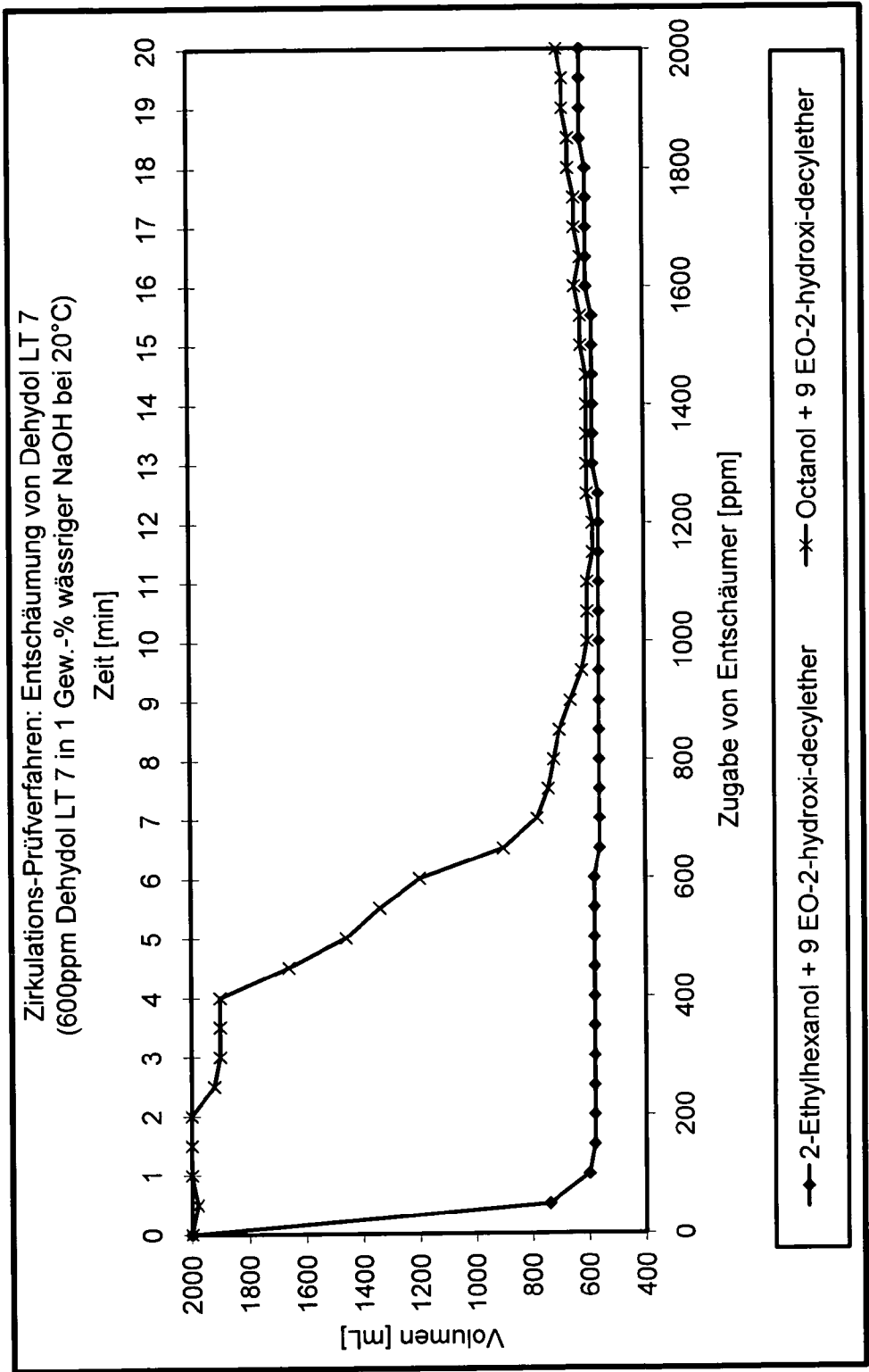


Abbildung 1a

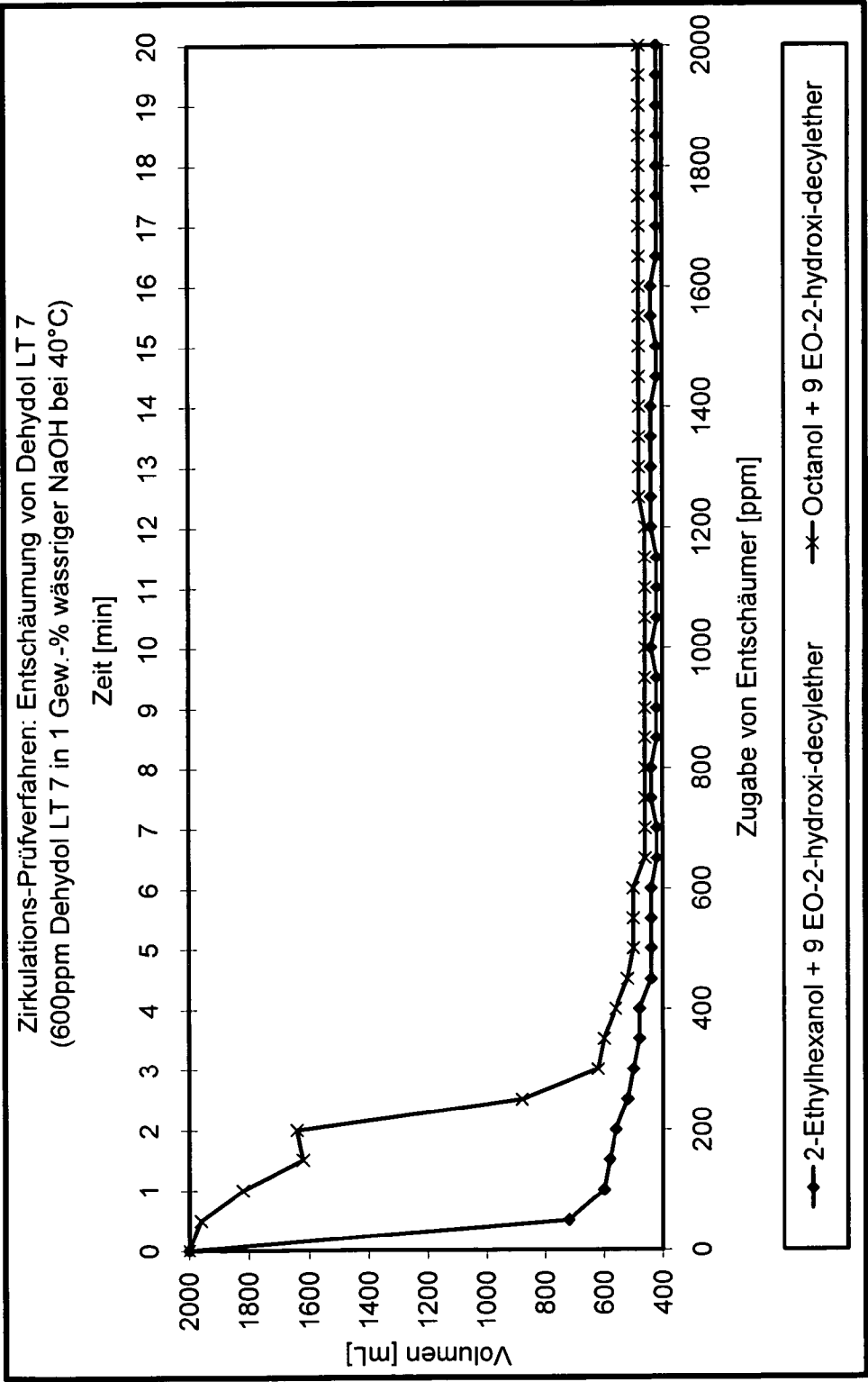


Abbildung 1b

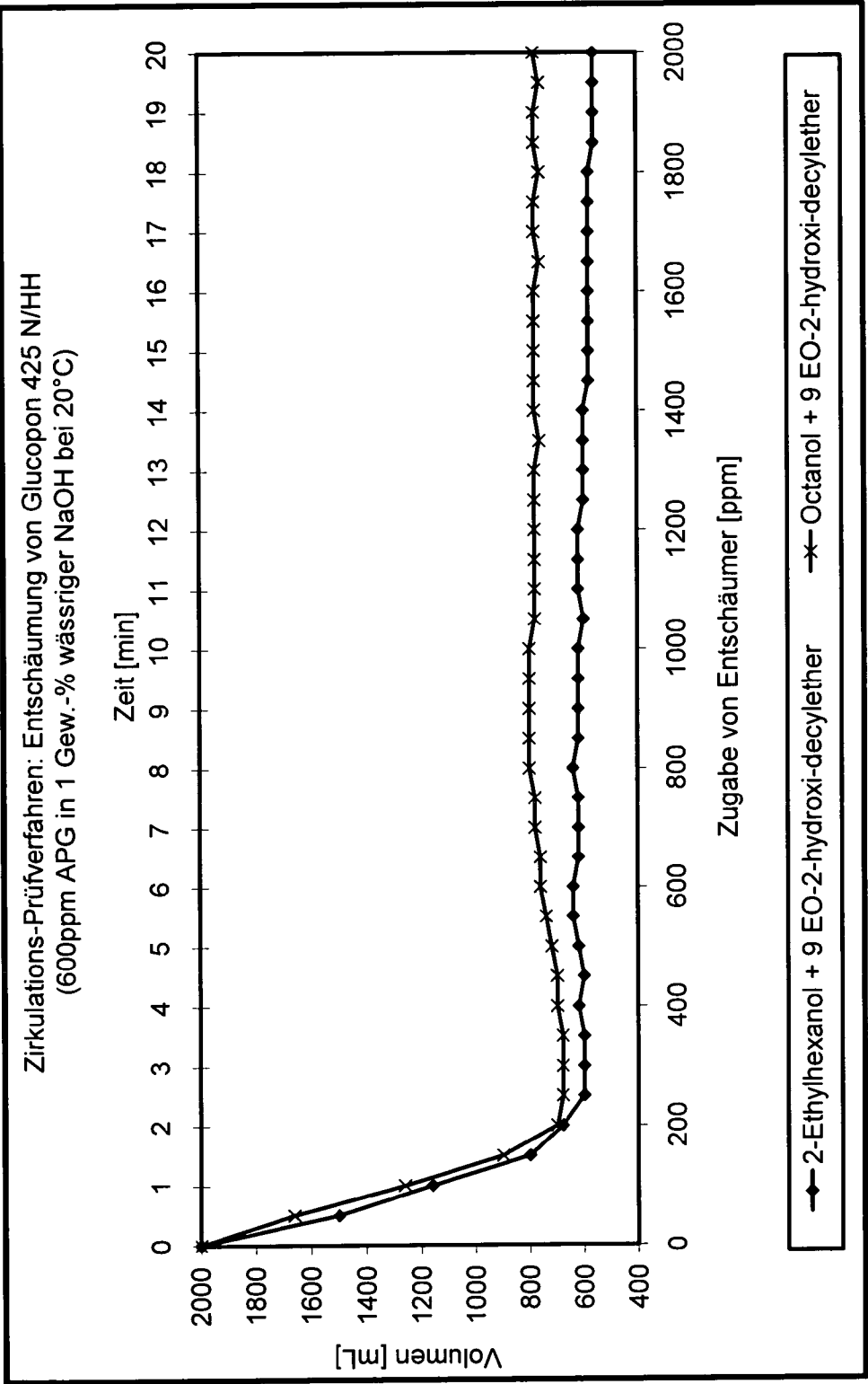


Abbildung 2

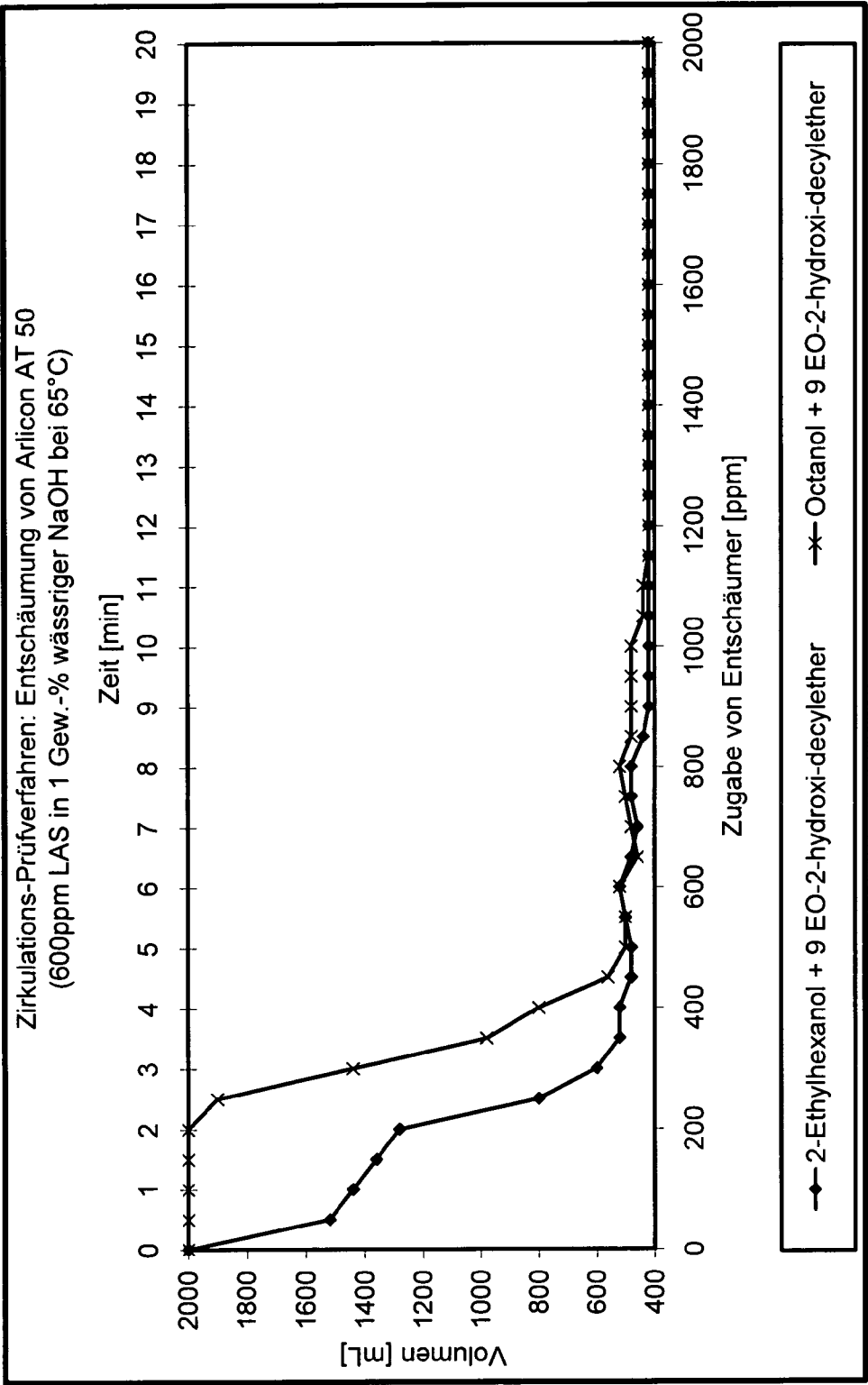


Abbildung 3

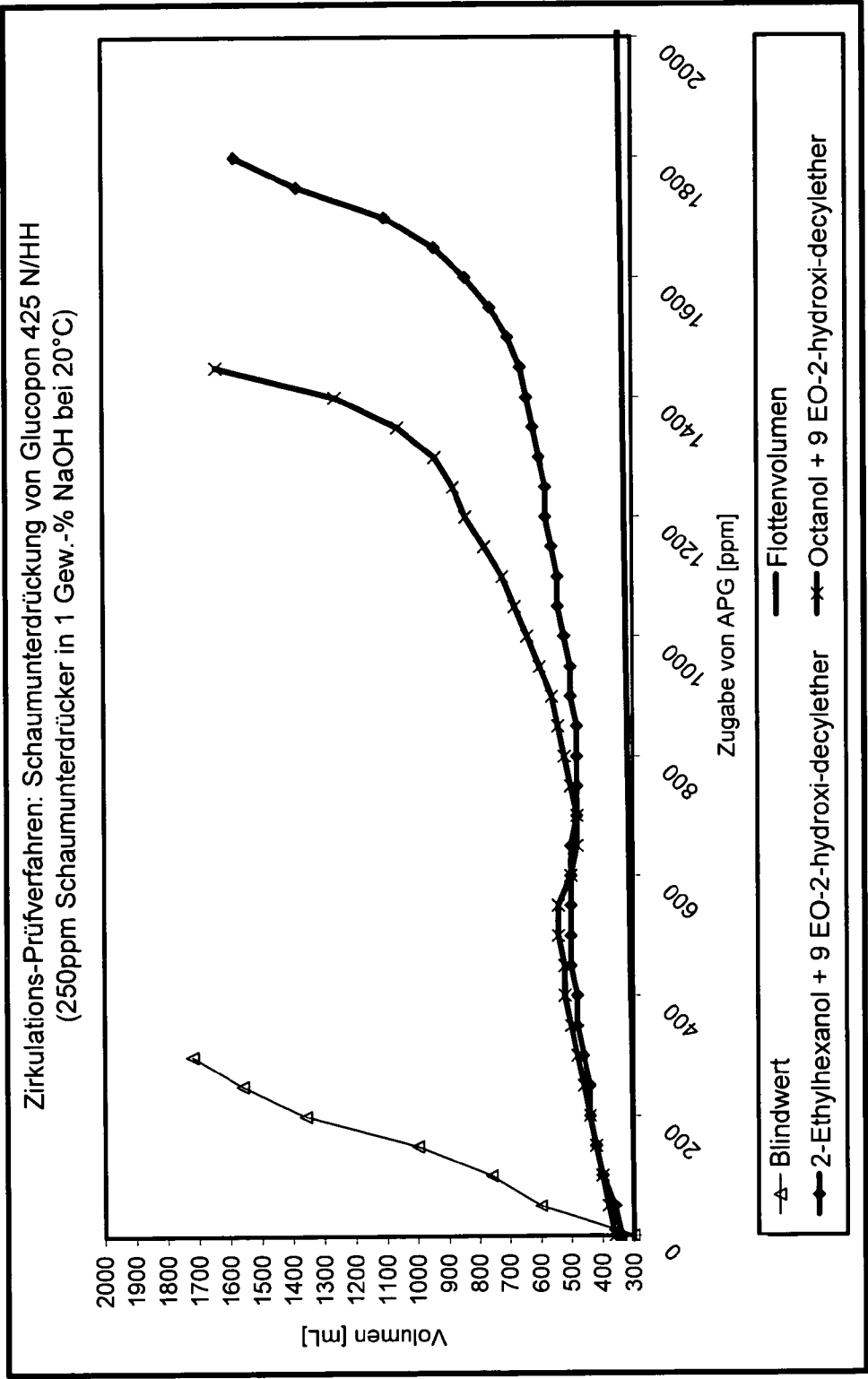


Abbildung 4

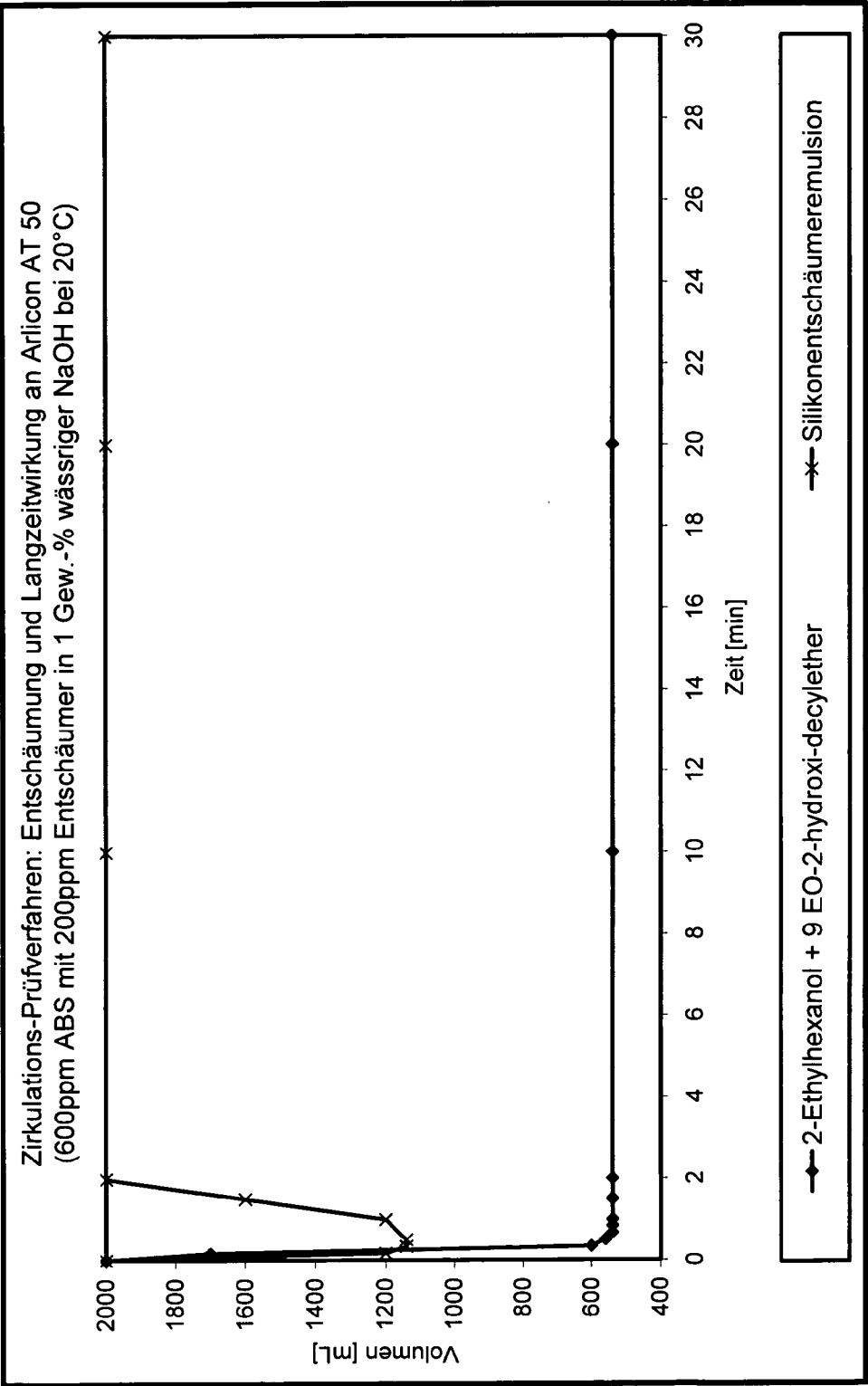


Abbildung 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C43/11 C11D1/72 C11D3/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 33 45 349 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 27 June 1985 (1985-06-27) claims 1,5; example 8; tables I-II -----	1-10
X	DE 24 32 757 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 29 January 1976 (1976-01-29) claims 1,4-5; examples 5-9; tables 1,3-4 -----	1,3,4, 6-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2011

Date of mailing of the international search report

27/04/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/000412

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3345349	A1	27-06-1985	BR 8406399 A 08-10-1985
		DK 579084 A 16-06-1985	
		EP 0146854 A2 03-07-1985	
		ES 8604298 A1 01-06-1986	
		JP 60152599 A 10-08-1985	
		US 4600523 A 15-07-1986	
		ZA 8409776 A 31-07-1985	

DE 2432757	A1	29-01-1976	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000412

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07C43/11 C11D1/72 C11D3/00
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 33 45 349 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 27. Juni 1985 (1985-06-27) Ansprüche 1,5; Beispiel 8; Tabellen I-II -----	1-10
X	DE 24 32 757 A1 (HENKEL & CIE GMBH) 29. Januar 1976 (1976-01-29) Ansprüche 1,4-5; Beispiele 5-9; Tabellen 1,3-4 -----	1,3,4, 6-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. April 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steinreiber, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000412

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3345349	A1	27-06-1985	BR 8406399 A 08-10-1985
		DK 579084 A 16-06-1985	
		EP 0146854 A2 03-07-1985	
		ES 8604298 A1 01-06-1986	
		JP 60152599 A 10-08-1985	
		US 4600523 A 15-07-1986	
		ZA 8409776 A 31-07-1985	

DE 2432757	A1	29-01-1976	KEINE
