

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C11D 1/66, 1/83, 3/20, 17/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/00612 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Januar 1995 (05.01.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01890 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Juni 1994 (09.06.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 20 119.9 18. Juni 1993 (18.06.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NICKEL, Dieter [DE/DE]; Donaustrasse 21, D-40699 Erkrath (DE). HOFFMANN, Rainer [DE/DE]; Hospitalstrasse 18, D-40597 Düsseldorf (DE). WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 102, D-42697 Solingen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: LIQUID-CRYSTALLINE AQUEOUS SURFACTANT PREPARATION (54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINE WÄSSRIGE TENSIDZUBEREITUNG (57) Abstract The invention concerns aqueous surfactant preparations containing 0.5 to 30 % by wt. of an alkyl and/or alkenyl glycoside of the formula R ¹ -OG _n in which R ¹ is an alkyl or alkenyl group with 8 to 22 C-atoms, G is a glyucose unit and n is a number between 1 and 10. The aim of the invention is to improve the ease of use and the stability, in particular the stability on storage, by incorporating undissolved finely particulate solids in the preparation. This is done essentially by the use of liquid-crystalline surfactant systems which are lyotropic at 25 °C and contain, in addition to compounds of the formula R ¹ OG _n , 0.05 to 12 % by wt. of an alcohol of the formula R ² -OH, in which R ² is an alkyl or alkenyl group with 6 to 20 C-atoms and up to 3 C-C double bonds, and up to 30 % by wt. of a synthetic anionic surfactant of the sulphate and/or sulphonate type, the balance being water. (57) Zusammenfassung Bei wäßrigen Tensidzubereitungen, enthaltend 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenylglykosids der Formel R ¹ -O(G) _n , in der R ¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, sollte die Handhabbarkeit für den Anwender und die Stabilität, insbesondere bei der Lagerung, bei Einarbeitung von ungelösten feinteiligen Feststoffen verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellen bei 25 °C lyotrop flüssigkristalliner Tensidsysteme, welche neben den Verbindungen gemäß Formel (I) 0,05 Gew.-% bis 12 Gew.-% eines Alkohols der Formel R ² -OH, in der R ² einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 20 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen bedeutet, bis zu 30 Gew.-% eines synthetischen Aniontensids vom Sulfat- und/oder Sulphonattyp sowie auf 100 Gew.-% Wasser enthalten.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Flüssigkristalline wäßrige Tensidzubereitung"

Die Erfindung betrifft niedrigkonzentrierte flüssigkristalline wäßrige Tensidzubereitungen, die Alkylglykoside und bestimmte langkettige Alkohole sowie gegebenenfalls synthetische Aniontenside enthalten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung derartiger Zubereitungen zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Daß Alkylglykoside mit langkettigen Alkylgruppen zu den nichtionischen Tensiden gehören, ist seit langer Zeit bekannt. Ebenso weiß der Fachmann, wie zum Beispiel in A.M. Schwartz, J.W. Perry, Surface Active Agents, Vol. I, Interscience Publishers, 1949, Seite 372 beschrieben, daß Tensidmischungen in der Regel synergistische Effekte aufweisen und oft bessere Reinigungseigenschaften besitzen, als sich aus der Summe der Werte der Einzelkomponenten ergeben würde.

Waschmittel, die Alkylglykoside in Kombination mit wenigstens einem üblichen anionischen Tensid im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 enthalten, werden in der europäischen Patentanmeldung EP 070 074 beschrieben. Waschmittel, die Alkylglykoside und Aniontenside enthalten, sind auch aus der europäischen Patentanmeldung EP 092 877 bekannt. Des weiteren sind aus der europäischen Patentanmeldung EP 105 556 flüssige Waschmittel bekannt, die Alkylglykoside, bestimmte andere nichtionische Tenside und anionische Tenside enthalten. Auch aus der internationalen Patentanmeldung WO 86/02943 sind alkylglykosidhaltige Flüssigwaschmittel bekannt, die übliche Aniontenside enthalten. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 132 043 ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkylglykosiden unter Einsatz katalytischer Mengen eines Aniontensids in dessen Säureform bekannt. In der europäischen Patentanmeldung EP 132 046 wird vorgeschlagen, ein derartiges Herstellungsverfahren durch Zugabe bestimmter Basen nach der eigentlichen Reaktion zur Neutralisation des Katalysators zu modifizieren.

- 2 -

Die in diesen Dokumenten erwähnten Wasch- beziehungsweise Reinigungsmittelvorprodukte auf Alkylglykosid-Basis sind relativ hochkonzentrierte wäßrige Lösungen beziehungsweise Pasten, da die für die Mischung zu fertigen Mitteln vorgesehenen Komponenten einen möglichst hohen Aktivsubstanzegehalt aufweisen sollen. Gleichzeitig müssen sie leicht handhabbar sein, das heißt, sie sollten eine möglichst niedrige Viskosität aufweisen, fließfähig und leicht pumpbar sein. Demgegenüber wird an vom Verbraucher angewendete wäßrige Flüssigprodukte, zu denen insbesondere Flüssigwaschmittel, Geschirrspülmittel und Universalreiniger, aber auch kosmetische Produkte, beispielsweise Haarshampoos oder Körperreinigungslotionen gehören, die Forderung an eine gewisse Mindestviskosität gestellt, obwohl der Aktivsubstanzegehalt derartiger Produkte in der Regel relativ niedrig ist. Aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/04313 ist bekannt, daß die Viskosität von Mitteln, welche anionische und/oder amphotere Tenside enthalten, durch die Zugabe einer Kombination aus Alkylglykosid und Alkalichlorid reduziert wird. Dabei soll der Gehalt an Alkalichlorid so gering wie möglich gehalten werden, so daß die hauptsächliche Viskositätsreduktion auf das Alkylglykosid zurückzuführen ist.

Wäßrige Tensidzubereitungen, enthaltend 2 bis 15 Gew.-% Alkylglykosid und 0,05 bis 2 Gew.-% Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 41 34 071 bekannt. Diese sind gelförmige, isotrope, viskoelastische Lösungen. Sie weisen eine Viskosität im Bereich von 250 mPa·s bis 10 000 mPa·s auf und liegen somit bei für Endprodukte wünschenswerter Konzentration im für Verbraucher gut zu handhabenden Viskositätsbereich. In die aus diesem Dokument bekannten wäßrigen Tensidsysteme können jedoch nicht ohne weiteres feinteilige Feststoffe lagerstabil, das heißt ohne Phasentrennung und/oder Sedimentation, eingearbeitet werden.

Für die Konfektionierung von Flüssigprodukten, welche ungelöste Feststoffe enthalten, sind aus Gründen der physischen Stabilität Tensidsysteme, die lamellare Flüssigkristalle ausbilden, von Interesse. Das Auftreten von flüssigkristallinen Phasen im System Wasser/Seife ist seit langer Zeit bekannt, wie beispielsweise der Übersicht von F.B. Rosevaer in J. Soc. Cosmetic Chemists 19, 1968, Seiten 581-594 zu entnehmen. In Alkylglyko-

...

sid/Wasser-Gemischen treten Flüssigkristalle jedoch erst bei sehr hohen, für die direkte Anwendung praktisch irrelevanten Wirkstoffkonzentrationen auf. So bildet beispielsweise ein C_{12/14}-Alkylglycosid (Oligomerisierungsgrad 1,4) in Wasser erst bei Konzentrationen über etwa 65 Gew.-% und Temperaturen über 25 °C eine flüssigkristalline Phase (L_α) aus (Figur 1).

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch Zugabe geringer Mengen von mittel- bis langkettigen Alkoholen zu wäßrigen Alkylglykosidlösungen Flüssigkristalle, insbesondere lamellare Flüssigkristalle schon bei sehr niedrigen Alkylglykosidkonzentrationen auftreten. Auch wenn man diesen Systemen Aniontensid zusetzt, bricht die flüssigkristalline Phasenstruktur keineswegs zusammen. Vielmehr führt dieser Zusatz in der Regel zu einer anwendungstechnisch vorteilhaften Viskositätserhöhung und dem Entstehen einer Fließgrenze.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß eine wäßrige Tensidzubereitung, die 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenylglykosids der Formel I,



in der R¹ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere 8 bis 16 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten,

0,05 Gew.-% bis 12 Gew.-% eines Alkohols der Formel II,



in der R² einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 20 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen bedeutet,

bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 28 Gew.-% eines synthetischen Aniontensids vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp, insbesondere eines Alkyl- und/oder Alkenylsulfats der allgemeinen Formel III,



...

- 4 -

in der R³ einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen und M ein Kation, insbesondere ein Alkalimetallkation, bedeuten,
sowie auf 100 Gew.-% Wasser enthält
und bei 25 °C lyotrop flüssigkristallin ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen wäßrigen, 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykosid gemäß Formel I enthaltenden Tensidsystemen durch Mischen des Glykosids mit Wasser sowie gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf entstehendes Tensidsystem, synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ und einer zur Entstehung von Flüssigkristallen bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 30 °C ausreichenden Menge Alkohol gemäß Formel II, Einwirkenlassen von starken Scherkräften zur Homogenisierung des Tensidsystems und gegebenenfalls equilibrierendes Ruhenlassen, bis sich die flüssigkristalline Phase bildet. Dies kann bei ungünstiger Wahl der Mengen der einzelnen Komponenten, insbesondere beim Einsatz längerkettiger Alkohole unter Umständen bis zu 2 Wochen benötigen, dauert in der Regel allerdings nur etwa 1,5 Stunden bis 1 Tag. Die zum Homogenisieren der wäßrigen Systeme notwendigen starken Scherkräfte können im Labormaßstab durch handelsübliche Intensivmischer, beispielsweise Ultra-Turrax^(R)-Rührer, eingebracht werden. Im Produktionsmaßstab können übliche Homogenisatoren bzw. Dispergatoren eingesetzt werden. Unter equilibrierendem Ruhenlassen ist ein einfaches Stehenlassen des wäßrigen Tensidsystems bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 30 °C zu verstehen. Die Reihenfolge des Zumischens der Einzelkomponenten ist beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren nicht von Bedeutung. Insbesondere Wasser kann im Rahmen des Herstellungsverfahrens an jeder Stelle zugemischt werden. Vorzugsweise geht man so vor, daß man eine wäßrige Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykosid-Lösung beziehungsweise -paste (Konzentration 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%) vorlegt, einen Teil des Wassers zumischt, den Alkohol zusetzt und schließlich die restliche Wassermenge, in welcher das gewünschtenfalls einzuarbeitende Aniontensid enthalten sein kann, zusetzt.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß nach unserer Erfahrung nicht im gesamten Mehrstoffsystem aus Wasser/Alkyl- beziehungsweise Alkenylgly-

...

kosid/Alkohol/gegebenenfalls Aniontensid Flüssigkristalle auftreten. Der Fachmann ist jedoch ohne weiteres in der Lage, die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Systeme zu erkennen, beispielsweise anhand von Texturen (zum Beispiel Bandstrukturen oder spherische Teilchenstrukturen, wie in dem obengenannten Artikel von F.B. Rosevaer abgebildet) unter einem Mikroskop mit gekreuzten Polarisatoren oder Bestimmung der Lage der Peaks und ihrer Intensität bei der Röntgenkleinwinkelstreuung. Zur Erläuterung sei auf das in Figur 2 wiedergegebene Phasendiagramm des Systems C_{12/14}-Alkylglucosid/C_{12/14}-Fettalkohol/Wasser bei 25 °C hingewiesen. In dieser Figur bezeichnen "L_α", "db" beziehungsweise "L₃" erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen (lamellar flüssigkristallin, doppelbrechend beziehungsweise strömungsdoppelbrechend). Die mit "1" wie auch die mit "L₁" bezeichneten Phasen sind isotrop flüssig, in den mit "L₁/L₁" und "4" bezeichneten Gebieten liegen jeweils 2 flüssige isotrope Phasen vor. In den Gebieten "2ø" und "L_α/L₁" liegen jeweils eine flüssigkristalline und eine isotropflüssige Phase nebeneinander vor.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Zubereitungen 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 Gew.-% bis 15 Gew.-% Alkylbeziehungsweise Alkenylglykosid gemäß Formel I, 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkohol gemäß Formel II, 0,1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% synthetisches Aniontensid und auf 100 Gew.-% Wasser. Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von Alkylbeziehungsweise Alkenylglykosid zu Alkohol 50:1 bis 1:5, insbesondere 15:1 bis 1:1. Falls zusätzlich Aniontensid enthalten ist, liegen die Alkoholmengen vorzugsweise etwas höher; das Gewichtsverhältnis von Alkylbeziehungsweise Alkenylglykosid zu Alkohol beträgt dann vorzugsweise 45:1 bis 1:4, insbesondere 10:1 bis 1:2.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen weisen bei 25 °C vorzugsweise Viskositäten im Bereich von 10 mPa.s bis 150 000 mPa.s, insbesondere von 80 mPa.s bis 10 000 mPa.s bei einer Scherrate von 1 s⁻¹ auf. Dabei wurde beobachtet, daß bei höheren Gehalten von insbesondere langkettigen Alkoholen mit Alkylresten im Bereich von C₁₂ bis C₁₆ besonders hohe Viskositäten auftreten. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthalten die flüssigkristallinen Tensidzubereitungen daher Al-

kyl- beziehungsweise Alkenylglykosid und C₁₂- bis C₁₆-Alkohol in Gewichtsverhältnissen von 4:1 bis 2:1 und weisen unter den genannten Bedingungen Viskositäten im Bereich von 50 000 mPa.s bis 150 000 mPa.s auf. Falls synthetisches Aniontensid enthalten ist, liegt die Viskosität unter den genannten Meßbedingungen vorzugsweise im Bereich von 80 mPa.s bis 12 000 mPa.s, insbesondere von 100 mPa.s bis 10 000 mPa.s. Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen weisen vorzugsweise, insbesondere wenn sie aniontensidhaltig sind, eine Fließgrenze im Bereich von 0,5 Pa bis 50 Pa bei 25 °C auf.

Die für die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen geeigneten Alkylglykoside und ihre Herstellung werden zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 92 355, EP 301 298, EP 357 969 und EP 362 671 oder der US-amerikanischen Patentschrift US 3 547 828 beschrieben. Bei den Glykosidkomponenten ((G)_n in Formel I) derartiger Alkylglykoside handelt es sich um Oligo- oder Polymere aus natürlich vorkommenden Aldose- oder Ketose-Monomeren, zu denen insbesondere Glucose, Mannose, Fruktose, Galaktose, Talose, Gulose, Altrose, Allose, Idose, Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose gehören. Die aus derartigen glykosidisch verknüpften Monomeren bestehenden Oligomere werden außer durch die Art der in ihnen enthaltenen Zucker durch deren Anzahl, den sogenannten Oligomerisierungsgrad, charakterisiert. Der Oligomerisierungsgrad (n in Formel I) kann als analytisch zu ermittelnde Größe auch nicht-ganzzahlige Zahlenwerte annehmen; er liegt in der Regel bei Werten zwischen 1 und 10, bei den vorzugsweise eingesetzten Alkylglykosiden unter einem Wert von 3, insbesondere zwischen 1,2 und 1,4. Bevorzugter Monomer-Baustein ist wegen der guten Verfügbarkeit Glucose.

Der Alkyl- beziehungsweise Alkenylteil (R¹ in Formel I) der in den erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen enthaltenen Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykoside stammt bevorzugt ebenfalls aus leicht zugänglichen Derivaten nachwachsender Rohstoffe, insbesondere aus Fettalkoholen, obwohl auch deren verzweigt-kettige Isomere, insbesondere sogenannte Oxoalkohole und/oder Guerbet-Alkohole, zur Herstellung verwendbarer Alkylglykoside eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die primären Alkohole mit linearen Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder

Octadecylresten und ein- oder mehrfach ungesättigte Alkohole dieser Kettenlängen, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehören, sowie deren Gemische. Besonders geeignete Alkylglykoside enthalten einen Kokosfettalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen R^1 =Dodecyl und R^1 =Tetradecyl.

Die Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykoside können bekanntlich herstellungsbedingt geringe Mengen, normalerweise 1 bis 2 Gew.-% bezogen auf Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykosid, an nicht umgesetztem freiem Alkohol enthalten. Diese Mengen an Alkohol reichen jedoch bei weitem nicht aus, um zu erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Systemen zu führen

Zu den in den erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen enthaltenen linearen oder verzweigt-kettigen, gesättigten oder ein- bis dreifach ungesättigten Alkoholen gemäß Formel II gehören neben den obengenannten Alkoholen, die Ausgangsstoffe für die Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykoside sein können, auch kürzerkettige Alkohole, wobei jedoch Alkohole mit weniger als 6 C-Atomen erfindungsgemäß nicht brauchbar sind. Insbesondere werden die Alkohole aus Hexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Undecanol, 10-Undecenol, Dodecanol, Tridecanol, Tetradecanol, Pentadecanol, Hexadecanol, Heptadecanol, Octadecanol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol und/oder Linolenylalkohol ausgewählt, wobei deren lineare Isomere mit primärer Alkoholgruppe bevorzugt sind. Dabei muß die Kettenlänge des Alkyl- beziehungsweise Alkenylteils des in der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Zubereitung enthaltenen Glykosids keineswegs mit derjenigen des Alkohols übereinstimmen.

Zu den in den erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen gegebenenfalls enthaltenen Aniontensiden vom Sulfat- oder Sulfonat-Typ gehören insbesondere Alkylsulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Sulfofettsäuren, deren Carbonsäureester, Sulfonierungsprodukte von Alkenen oder ungesättigten Fettsäuren sowie deren Gemische.

Die im Rahmen der Erfindung einsetzbaren Alkylsulfate gemäß Formel III sind bekannte anionische Tenside, die in der Regel durch Umsetzung von

aliphatischen primären Alkoholen mit einem Sulfatierungsreagenz, beispielsweise Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure sowie nachfolgender Neutralisation und Hydrolyse der entstandenen Reaktionsprodukte, vorzugsweise mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen, hergestellt werden. Alkylsulfate, auf die sich die Erfindung erstreckt, leiten sich vorzugsweise von Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, insbesondere 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, ab. Typische Beispiele hierfür sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol oder Behenylalkohol. Die Alkylsulfate können sich auch von technischen Alkoholgemischen ableiten, wie sie zum Beispiel bei der Hydrierung von technischen Fettsäureestergemischen natürlicher Herkunft oder von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind hierbei Alkylsulfate auf der Basis von technischen Kokos- oder Talgalkoholschnitten.

Derartige Alkylsulfate können auch, bedingt durch den Anteil ungesättigter Alkohole im Einsatzmaterial für die Sulfatierung, mehr oder weniger große Mengen an Sulfatierungsprodukten von ein-, zwei- oder dreifach ungesättigten Alkoholen der genannten Kettenlängen enthalten. Dabei handelt es sich, da bei Einsatz ungesättigter Alkohole bei der Sulfatierung auch eine Anlagerung des Sulfatierungsmittels an die Doppelbindung stattfinden kann, in der Regel um Mischungen aus Alkenylsulfaten mit Stoffen, die eine innenständige Sulfonatgruppe beziehungsweise eine Sulfonat- und eine Sulfatgruppe enthalten. Der Begriff "Alkylsulfat" umfaßt daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch derartige Gemische. Vorzugsweise sind aus ungesättigten Alkoholen hervorgegangene Sulfierungsprodukte, wenn im Alkylsulfat vorhanden, in Mengen nicht über 80 Gew.-%, insbesondere von 30 Gew.-% bis 70 Gew.-%, im eingesetzten Alkylsulfat, bezogen auf gesamte in diesem enthaltene aniontensidische Aktivsubstanz, enthalten.

Die für die Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Zubereitungen geeigneten Sulfofettsäuresalze sind neutralisierte Derivate der mindestens eine Doppelbindung enthaltenden Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen. Zu diesen gehören insbesondere die Sulfonierungsprodukte von Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Gadoleinsäure und Erucasäure. Derartige Sulfofettsäuresalze werden durch Umsetzung der ungesättigten Fett-

säuren mit einem Sulfonierungsmittel und anschließende Neutralisation und Hydrolyse mit den genannten wäßrigen Basen nach bekannten Verfahren, wie sie zum Beispiel in der britischen Patentschrift GB 1 278 421 oder der internationalen Patentanmeldung WO 90/06300 beschrieben sind, hergestellt. Dabei entstehen Gemische der eine Sulfo- und eine Hydroxygruppe tragenden gesättigten Fettsäuren mit durch formale Eliminierung eines Molequivalents Wasser aus diesen entstehenden ungesättigten, eine Sulfogruppe tragenden Fettsäuren. Durch analoge Reaktion können aus Alkenen mit vorzugsweise 12 bis 22 C-Atomen oberflächenaktive Gemische aus Hydroxyalkylsulfonaten mit Alkylsulfonaten erzeugt werden.

α -Sulfofettsäuresalze können durch Umsetzung von Fettsäuren, die 6 bis 22, vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten und vorzugsweise eine Iodzahl kleiner 20 aufweisen, mit einem Sulfiermittel und nachfolgende Neutralisation mit wäßrigen Basen hergestellt werden. Als Sulfiermittel kommen in diesem Fall insbesondere Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure oder gasförmiges Schwefeltrioxid im Gemisch mit einem Inertgas in Betracht. Als Neutralisationsbasen eignen sich vor allem wäßrige Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden oder Ammoniak. Alternativ können auch die Ester von Fettsäuren der genannten Art mit C₁- bis C₄-Alkoholen, insbesondere Fettsäuremethylester, sulfoniert werden, wobei die erfindungsgemäß brauchbaren α -Sulfofettsäureester entstehen. Durch Verwendung von wäßriger Base im Überschuß und unter Abspaltung von Methanol können sie zu den entsprechenden α -Sulfofettsäuresalzen verseift und neutralisiert werden. Typische Beispiele für Fettsäuren der genannten Art sind Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure oder Behensäure. Substanzen mit besonders günstigen Detergenseigenschaften werden auf Basis von Palmitin- und Stearinsäure erhalten, die aus diesen Gründen bevorzugt sind. Diese Fettsäuren können auch in Form technischer Gemische vorliegen, wie sie üblicherweise bei der Spaltung pflanzlicher oder tierischer Fettsäureglycerinester anfallen. Weisen derartige Gemische hohe Anteile ungesättigter Fettsäuren auf, können sie in an sich bekannter Weise durch Hydrierung z. B. in Gegenwart von Nickelkatalysatoren in Gemische weitgehend gesättigter Fettsäuren überführt werden, deren Iodzahl kleiner 20 ist.

Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Alkansulfonaten handelt es sich um Substanzen, die durch Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen, welche vorzugsweise 10 bis 20 C-Atome enthalten, gewonnen werden. Dabei entstehen in der Regel Produkte mit statistischer Verteilung der Sulfonsäure-Substituenten, die gewünschtenfalls in bekannter Weise getrennt werden können. Für die erfindungsgemäßen Mischungen sind sekundäre Alkansulfonate mit 12 bis 17 C-Atomen besonders geeignet. Als Kationen kommen auch in diesem Fall insbesondere solche aus der Gruppe der Alkaliionen, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumionen in Betracht.

Unter den genannten synthetischen Aniontensiden sind Alkylsulfate, Alkansulfonate und/oder Sulfofettsäureester bzw. Salze besonders bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine erfindungsgemäße Tensidzubereitung 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykosid gemäß Formel I, 0,75 Gew.-% bis 7,5 Gew.-% Alkohol gemäß Formel II, insbesondere mit 6 bis 18 C-Atomen, bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% synthetisches Aniontensid, insbesondere vom Sulfat-Typ, und als Rest auf 100 Gew.-% Wasser.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen weisen ausgezeichnete Reinigungseigenschaften und eine hohe Kaltwasserlöslichkeit auf. Sie werden daher vorzugsweise als Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel sowie insbesondere in der Haar- und Körperpflege verwendet oder dienen als lagerstabile, leicht handhabbare Vorgemische zur Herstellung solcher Mittel. Im Rahmen der Herstellung solcher Endprodukte ist die Zugabe anderer in derartigen Mitteln üblicher Bestandteile, zu denen insbesondere Buildersubstanzen, wie Alkalitriphosphate, -citrate, Zeolithe und Schichtsilikate, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, Vergrauungsinhibitoren, antimikrobielle Wirkstoffe, Abrasivstoffe, beispielsweise Alkalibicarbonate oder -tetraborate, Schaumregulatoren bzw. -stabilisatoren, Konservierungsmittel, pH-Regulatoren, Trübungs- und Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe sowie zusätzliche Tenside gehören, zu den erfindungsgemäßen Zubereitungen möglich. Von besonderem Vorteil sind die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen, wenn zur Herstellung der genannten Mittel feinteilige Feststoffe

eingearbeitet werden sollen, beispielsweise wasserunlösliche Buildersubstanzen, insbesondere Zeolith Na-A in Waschmittelqualität, und/ oder Abrasivstoffe, beispielsweise Quarzmehl, Marmormehl oder feinteiliges Aluminiumoxid, da diese durch die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Systeme sehr effektiv stabilisiert, das heißt in homogener Verteilung in der Flüssigkeit gehalten, werden. Aus diesem Grund ist die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen zur Stabilisierung von feinteiligen wasserunlöslichen Bestandteilen flüssiger Wasch-, Spül-, Reinigungs- oder kosmetischer Mittel ein bevorzugtes Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen Zubereitungen. Dabei war überraschend, daß die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen in der Lage sind, sehr große Mengen derartiger wasserunlöslicher Bestandteile in homogener Verteilung zu stabilisieren. Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Tensidzubereitungen daher in Mitteln, insbesondere Reinigungsmitteln, mit hohen Anteilen, insbesondere 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% an wasserunlöslichen Bestandteilen, insbesondere Abrasivstoffen, verwendet. Die zum Stabilisieren notwendige Menge an erfindungsgemäßen Tensidsystem ist relativ klein und wird vorzugsweise so gewählt, daß im fertigen Mittel das Gewichtsverhältnis von feinteiligem wasserunlöslichem Bestandteil zu der Summe aus Alkyl- und/oder Alkenylglykosid der Formel I und Alkohol der Formel II im Bereich von 20 : 1 bis 1 : 1, insbesondere von 15 : 1 bis 2 : 1 liegt.

Beispiele**Beispiel 1**

Durch Vermischen der Einzelkomponenten mit Hilfe eines Ultra-Turrax^(R)-Rührers wurden wäßrige Mischungen M1 bis M3 aus den in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Komponenten in den angegebenen Mengenverhältnissen (Gew.-%) hergestellt. Sämtliche der aufgeführten Tensidzubereitungen waren flüssigkristallin und besaßen bei 25 °C die angegebene Viskosität (gemessen mit einem schubspannungskontrollierten Rotationsrheometer Carri-med^(R) CS 100 bei einer Scherrate D von 1 s⁻¹).

Tabelle 1: Viskositäten erfindungsgemäßer Zubereitungen

	M1	M2	M3
C _{12/14} -Alkylglucosida)	10	10	10
C _{12/14} -Alkohol ^{b)}	1	1,5	1,75
Wasser	89	88,5	88,25
Viskosität [mPa.s]	180	6000	1000

a) Oligomerisierungsgrad 1,4

b) Lorol^(R) spezial, Hersteller Henkel

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde aus C_{12/16}-Alkylglucosid (Oligomerisierungsgrad 1,4) und C_{12/14}-Alkohol eine flüssigkristalline wäßrige Formulierung hergestellt. Dieser wurde Marmormehl zugemischt, so daß man ein flüssiges Reinigungsmittel **M7** der in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung erhielt, das bei Lagerung über mehrere Wochen seine Homogenität nicht verlor und die in Tabelle 3 angegebenen Viskositätseigenschaften, bestimmt mit einem schergeschwindigkeitskontrollierten Rotationsrheometer Rheometrics^(R) RFS II mit Platte-Platte-Meßsystem (2 cm Durchmesser, 2 mm Spalt), besaß.

Tabelle 2: Zusammensetzung [Gew.-%]

	M7
C _{12/16} -Alkylglucosid	5
C _{12/14} -Alkohol	1,5
Marmormehl	45
Wasser	48,5

Tabelle 3: Viskoelastische Eigenschaften von **M7**

Viskosität [mPa.s] bei 30 s ⁻¹ und 10 °C	1270
Nullscherviskosität [mPa.s] bei 10 °C	430000
Viskosität [mPa.s] bei 30 s ⁻¹ und 20 °C	320
Nullscherviskosität [mPa.s] bei 20 °C	330000
Fließgrenze [Pa] bei 20 °C	3,0
Viskosität [mPa.s] bei 30 s ⁻¹ und 45 °C	270
Nullscherviskosität [mPa.s] bei 45 °C	5750000
Fließgrenze [Pa] bei 45 °C	0,3

BezugszeichenlisteFig. 1

- T : Temperatur [°C]
l : 1 isotrope flüssige Phase
L α : lamellar-flüssigkristalline Phase
l/l : Zweiphasengebiet (2 isotrope flüssige Phasen)
s/l : Zweiphasengebiet (Feststoff und isotrope Flüssigkeit)
l/L α : Zweiphasengebiet (lamellar-flüssigkristalline Phase und isotrope flüssige Phase)

Fig. 2

Erläuterungen zu Abkürzungen in den Phasendiagrammen

- l : isotrop, flüssig
4 : 2 flüssige Phasen
db : doppelbrechende Phase
L₃ : strömungsdoppelbrechende Phase
L α : lamellare, flüssigkristalline Phase
2 \emptyset : Zweiphasengebiet (isotrop flüssig / L₃)
L α /L₁: Zweiphasengebiet (flüssigkristallin / isotrop)
L₁ : isotrop flüssig (mizellare Phase)
L₁/L₁: 2 flüssige Phasen

Patentansprüche

1. Wäßrige Tensidzubereitung, enthaltend 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% eines Alkyl- und/oder Alkenylglykosids der Formel I,



in der R^1 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G eine Glykose-Einheit und n eine Zahl zwischen 1 und 10 bedeuten, und gegebenenfalls synthetisches Aniontensid vom Sulfat- oder Sulfonat-Typ, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,05 Gew.-% bis 12 Gew.-% eines Alkohols der Formel II,



in der R^2 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 20 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen bedeutet, bis zu 30 Gew.-% eines synthetischen Aniontensids vom Sulfat- und/oder Sulfonattyp sowie auf 100 Gew.-% Wasser enthält und bei 25 °C lyotrop flüssigkristallin ist.

2. Tensidzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Alkohol gemäß Formel II 50:1 bis 1:5, insbesondere 15:1 bis 1:1 beträgt.
3. Tensidzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkyl- beziehungsweise Alkenylrest R^1 in Formel I 8 bis 16 C-Atome aufweist.
4. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 Gew.-% bis 28 Gew.-% synthetisches Aniontensid enthält.

...

5. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Aniontensid ein Alkyl- und/oder Alkenylsulfat der allgemeinen Formel III,

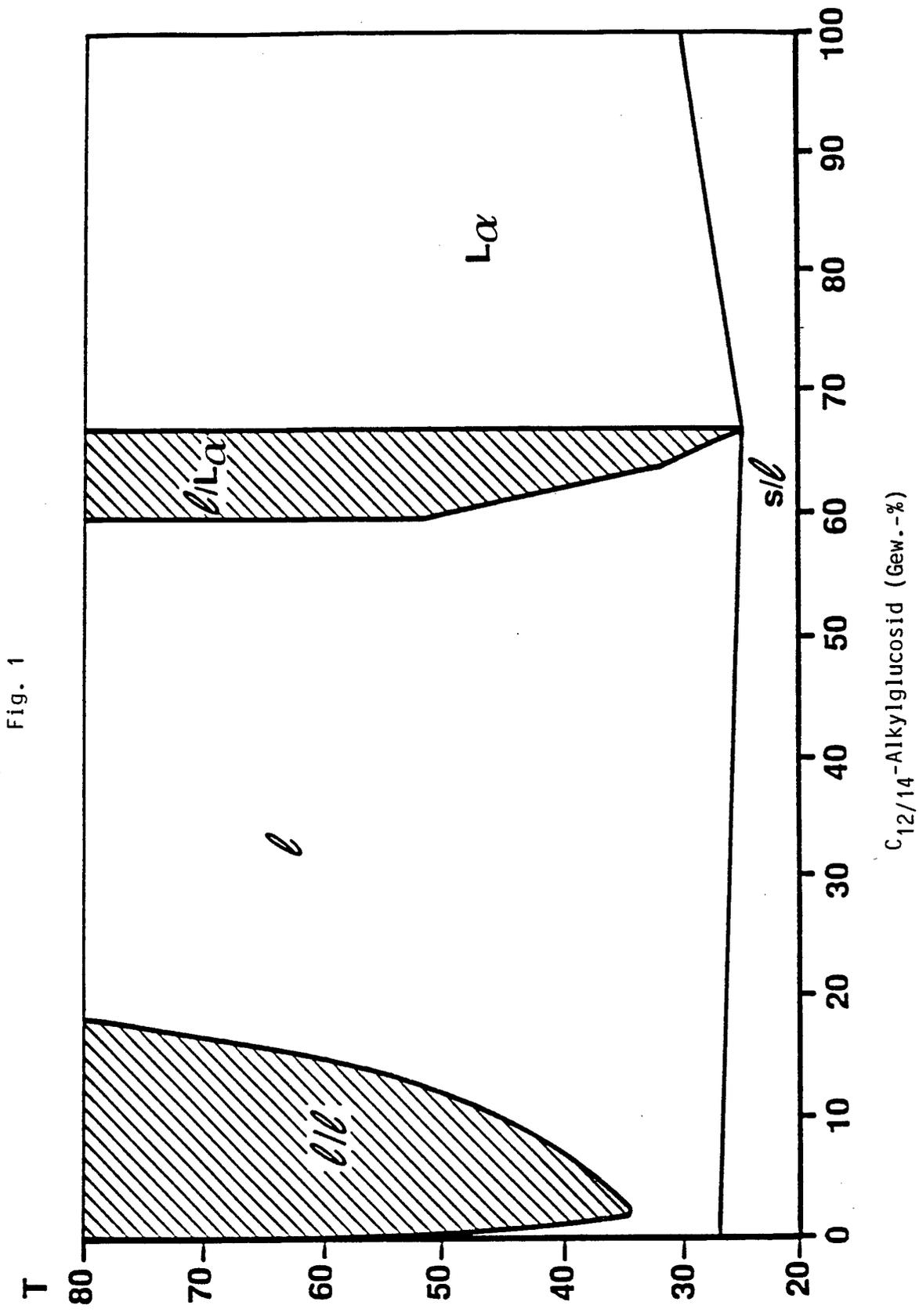


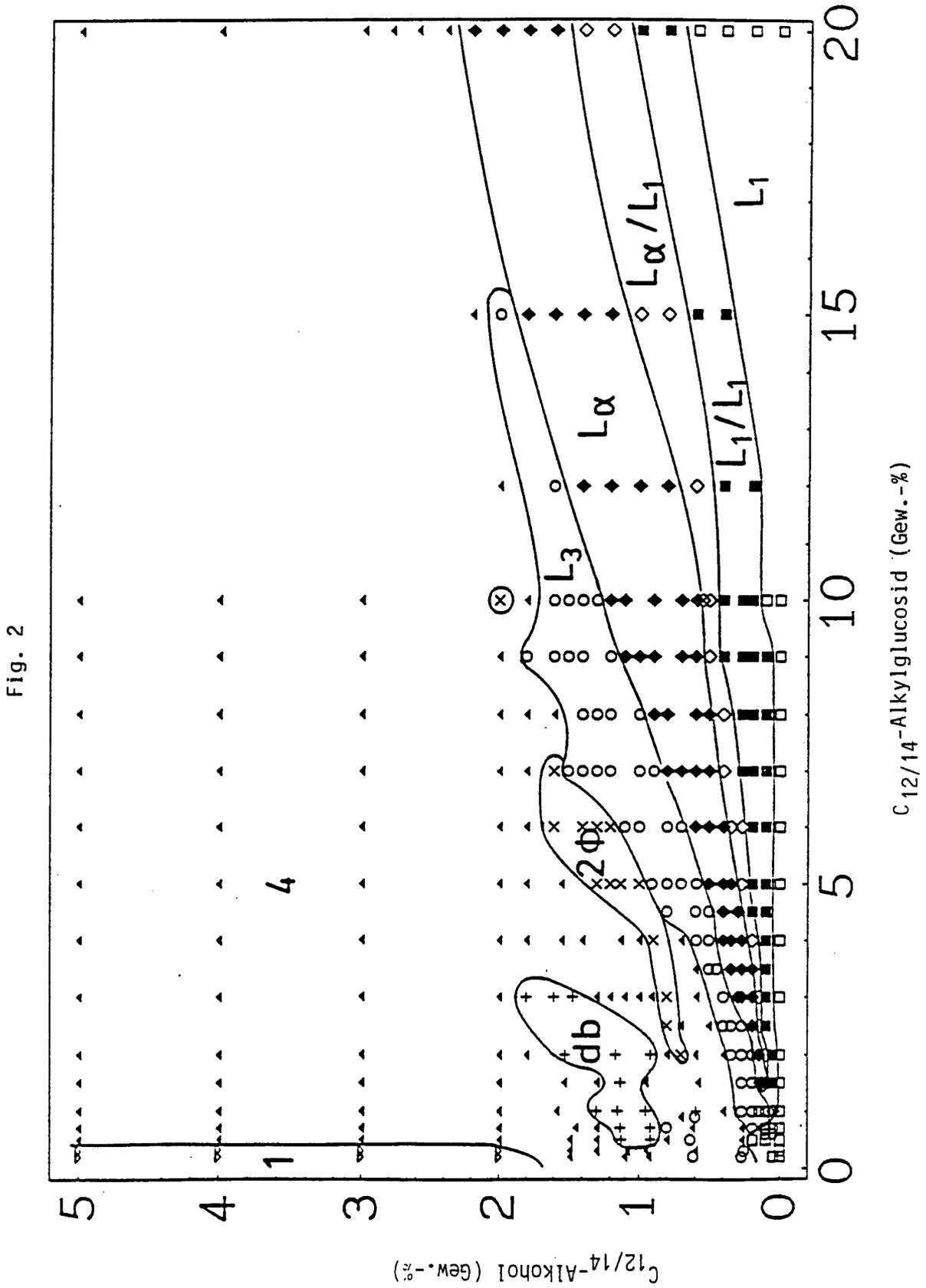
in der R^3 einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 10 bis 22 C-Atomen und bis zu 3 C-C-Doppelbindungen und M ein Kation, insbesondere ein Alkali-metallkation, bedeuten, ist.

6. Tensidzubereitung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Alkylglykosid gemäß Formel I zu Alkohol gemäß Formel II 45:1 bis 1:4, insbesondere 10:1 bis 1:2 beträgt.
7. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Viskosität, gemessen bei einer Temperatur von 25 °C bei einer Scherrate von 1 s^{-1} im Bereich von 10 mPa·s bis 150 000 mPa·s, insbesondere von 80 mPa·s bis 10 000 mPa·s aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung von flüssigkristallinen wäßrigen, 0,5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Alkyl- beziehungsweise Alkenylglykosid gemäß Formel I enthaltenden Tensidsystemen durch Mischen des Glykosids mit Wasser sowie gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% bezogen auf entstehendes Tensid-system synthetischem Aniontensid vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ und einer zur Entstehung von Flüssigkristallen bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C bis 30 °C ausreichenden Menge Alkohol gemäß Formel II, Einwirkenlassen von Scherkräften und gegebenenfalls equilibrierendes Ruhenlassen, bis sich die flüssigkristalline Phase bildet.
9. Verwendung einer Tensidzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Haar- oder Körperpflegemittel.
10. Verwendung einer Tensidzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 als lagerstabiles, leicht handhabbares Vorgemisch zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Haar- oder Körperpflegemitteln.

...

11. Verwendung einer Tensidzubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Stabilisierung von feinteiligen wasserunlöslichen Bestandteilen flüssiger Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Haar- oder Körperpflegemittel.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 Gew.-% bis 50 Gew.-% feinteiligen wasserunlöslichen Bestandteil enthält.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von feinteiligem wasserunlöslichem Bestandteil zu der Summe aus Alkyl- und/oder Alkenylglykosid der Formel I und Alkohol der Formel II im Bereich von 20 : 1 bis 1 : 1, insbesondere von 15 : 1 bis 2 : 1 liegt.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In .tional Application No
PCT/EP 94/01890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C11D1/66 C11D1/83 C11D3/20 C11D17/00		
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) IPC 5 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 388 810 (KAO CORP) 26 September 1990 see page 3, line 14 - line 40 see page 3, line 54 - page 4, line 14 ---	1,8
A	US,A,4 396 520 (PAYNE NICHOLAS S ET AL) 2 August 1983 see column 1, line 50 - column 2, line 40 see column 3, line 14 - line 25 see column 3, line 40 - line 65 & EP,A,0 092 877 (THE PROCTER & GAMBLE COMPAGNY) 2 November 1983 cited in the application -----	1,8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 27 October 1994		Date of mailing of the international search report 11. 11. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer Delzant, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0388810	26-09-90	JP-A- 2247299	03-10-90

US-A-4396520	02-08-83	AU-B- 559810	19-03-87
		AU-A- 1388883	03-11-83
		CA-A- 1206390	24-06-86
		EP-A, B 0092877	02-11-83
		JP-A- 58222196	23-12-83

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C11D1/66 C11D1/83 C11D3/20 C11D17/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 388 810 (KAO CORP) 26.September 1990 siehe Seite 3, Zeile 14 - Zeile 40 siehe Seite 3, Zeile 54 - Seite 4, Zeile 14 ---	1,8
A	US,A,4 396 520 (PAYNE NICHOLAS S ET AL) 2.August 1983 siehe Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 40 siehe Spalte 3, Zeile 14 - Zeile 25 siehe Spalte 3, Zeile 40 - Zeile 65 & EP,A,0 092 877 (THE PROCTER & GAMBLE COMPAGNY) 2.November 1983 in der Anmeldung erwähnt -----	1,8

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

27.Oktober 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delzant, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0388810	26-09-90	JP-A- 2247299	03-10-90
US-A-4396520	02-08-83	AU-B- 559810	19-03-87
		AU-A- 1388883	03-11-83
		CA-A- 1206390	24-06-86
		EP-A, B 0092877	02-11-83
		JP-A- 58222196	23-12-83