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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : B01D 19/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03251

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01938

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1993 (21.07.93)

(30) Prioritätsdaten:
P 42 25 236.9 30. Juli 1992 (30.07.92) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

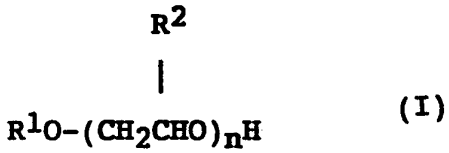
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* WANGEMANN, Frank [DE/DE]; Kuckesberger Weg 7, D-42697 Solingen (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Nelly-Sachs-Straße 13, D-40789 Monheim (DE). POLY, Wolfgang [DE/JP]; Jingumae Prince Heights #101, 3-1-12-101 Jingumae 3-chome, Shibuya-ku, Tokyo 150 (JP). GRUBER, Bert [DE/DE]; Albert-Schlangenstraße 28, D-50181 Bedburg (DE). GEKE, Jürgen [DE/DE]; Stoffeler Damm 108, D-40225 Düsseldorf (DE). STEDRY, Bernd [DE/DE]; Eichendorffstraße 11, D-47906 Kempen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: TERMINAL-GROUP-CLOSED ANTI-FOAMING AGENTS

(54) Bezeichnung: ENDGRUPPENVERSCHLOSSENE ANTISCHAUMMITTEL



(I)

(57) Abstract

Described are terminal-group-closed anti-foaming agents obtained by esterifying with carboxylic acids, in the presence of acid catalysts, fatty-alcohol polyglycol ethers of formula (I) in which R^1 is a straight-chain or branched-chain aliphatic hydrocarbon group with 1 to 22 carbon atoms and 0, 1, 2 or 3 double bonds, R^2 is hydrogen or a methyl group and n is a number from 1 to 40. The products are suitable for use as anti-foaming agents in a large number of applications.

(57) Zusammenfassung

Neue endgruppenverschlossene Antischaummittel werden erhalten, indem man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I), in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verszweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 40 steht, in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Carbonsäuren verestert. Die Produkte eignen sich als Entschäumer für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Endgruppenverschlossene Antischaummittel

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue endgruppenverschlossene Antischaummittel, die man durch vollständige oder teilweise Veresterung von Fettalkoholpolyglycolethern mit Carbonsäuren erhält sowie die Verwendung dieser Mittel als Entschäumer in einer Vielzahl von Anwendungen.

Stand der Technik

Für eine Vielzahl technischer Prozesse stellt die mit dem Einsatz von grenzflächenaktiven Substanzen verbundene Schaumentwicklung ein ernsthaftes Problem dar. Bei der maschinellen Haushaltsreinigung von Geschirr, aber auch der großtechnischen Reinigung von Bier- und Milchflaschen werden beispielsweise pulverförmige oder flüssige alkalische Reinigungsmittel verwendet, die neben Tensiden, Gerüstsubstanzen, Alkalimetallsilicaten, -carbonaten und/oder -hydroxiden zusätzlich Aktivchlor- oder Aktivsauerstoffverbindungen enthalten. Um ein übermäßiges Schäumen zu verhindern, wird diesen Mitteln in der Regel ein Antischaummittel zugesetzt.

Auch bei der Herstellung von Farben und Lacken, beispielsweise Wasserlacken, beobachtet man die Neigung der wasser-

...

verdünnbaren Bindemittel zu verstärkter Schaumbildung. Schaum kann hier bereits bei der Vermischung der Rezepturbestandteile entstehen, d. h. beim Anreiben des Lackes durch Einrühren von Luft, und führt dazu, daß die jeweiligen Anlagen nur mit einem Bruchteil des zu Verfügung stehenden Volumens gefüllt und betrieben werden können. Auch in diesem Bereich ist die Verwendung von Entschäumern und Entlüftern dringend geboten [**Goldschmidt. Inform. 66, 9 (1989)**].

Ein weiteres Feld, in dem Antischaummittel Einsatz finden, ist die Abwasserbehandlung von Kläranlagen. Beim Belebungsverfahren wird beispielsweise in das Abwasser Luft eingeblasen, wodurch eine innige Durchmischung und das Zusammentreffen der Schmutzteilchen mit den Mikroorganismen sichergestellt wird [**ChiuZ 25, 87 (1991)**]. Der hierbei entstehende Schaum ist in vielen Fällen Eiweißschaum und daher besonders beständig. Anstelle einer Sedimentation findet eine unerwünschte Fixierung der Feststoffe in und an den Schaumlamellen statt, was eine Abtrennung des Klärschlamms erschwert.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gefehlt, für das komplexe Gebiet der Schaumregulierung entsprechende Antischaummittel zur Verfügung zu stellen.

Neben den wohlbekannten Schaumregulatoren, wie beispielsweise langkettigen Seifen, Copolymeren des Ethylen- und Propylenoxids oder Siliconen, haben sich in den letzten Jahren endgruppenverschlossene Fettalkoholpolyglycolether bewährt. Diese sogenannten "Mischether" werden im Sinne einer Williamson'schen Ethersynthese durch Umsetzung von Fettalkoholpolyglycolethern mit Alkylhalogeniden erhalten [**DE-C1-37 44 525,**

...

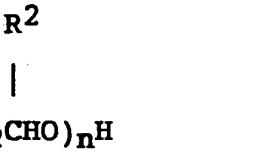
Henkel]. Die Herstellung dieser Stoffe ist jedoch mit zwei Nachteilen behaftet: zum einen findet die Reaktion in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Alkalihydroxids statt und ist dementsprechend mit einem hohen Salzanfall verbunden, zum anderen erfordert das Arbeiten mit Alkylhalogeniden hohe Anforderungen an den Arbeitsschutz.

Aus der Deutschen Offenlegungsschrift **DE-A1-40 41 184** (BASF) sind ferner Ester von Fettalkoholen mit Di- und Polycarbonsäuren bekannt, die als Entschäumer wirken. Für viele Anwendungen sind diese Produkte jedoch nicht ausreichend wasserlöslich.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue Antischaummittel zur Verfügung zu stellen, deren Herstellung frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind neue endgruppenverschlossene Antischaummittel, die man dadurch erhält, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I)



(I)

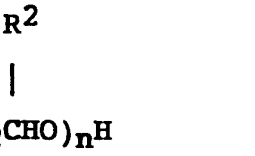
in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine

...

Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 40 steht, in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Carbonsäuren verestert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die endgruppenverschlossenen Ester über eine gute schaumdämpfende Wirkung verfügen und auch im alkalischen Milieu über übliche Anwendungszeiträume ausreichend beständig sind. Gegenüber den Mischethern des Stands der Technik ist ihre Herstellung nicht mit dem Zwangsanfall von Salzen verbunden. Zudem zeichnen sie sich durch eine besonders leichte biologische Abbaubarkeit und eine geringe Fischtoxizität aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von endgruppenverschlossenen Antischaummitteln, bei dem man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I)



(I)

in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 40 steht, in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Carbonsäuren verestert.

Fettalkoholpolyglycolether, die im Sinne der Erfindung als Ausgangsstoffe zur Herstellung der neuen Antischaummittel in Betracht kommen, stellen bekannte Stoffe dar, die großtechnisch durch Anlagerung von Ethylen- und/oder Propylenoxid an primäre Alkohole hergestellt werden. In Abhängigkeit der Na-

...

tur des verwendeten Katalysators, können die Produkte eine konventionelle oder vorzugsweise auch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 Mol Ethylen- und/oder Propylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung technischer Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyde aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen.

Vorzugsweise werden Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I) eingesetzt, in der R^1 für Alkylreste mit 2 bis 18, insbesondere 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff und n für Zahlen von 2 bis 10 steht.

Zur Herstellung der neuen Antischaummittel können die genannten Fettalkoholpolyglycolether aliphatischen oder aromatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verestert werden. Typische Beispiele für aliphatische Carbonsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die man beispielsweise durch Druckspaltung von

...

Fetten und Ölen erhält. Typische Beispiele für aromatische Carbonsäuren sind Benzoesäure und die isomeren Phthalsäuren. Vorzugsweise werden gesättigte aliphatische Carbonsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere Isononansäure eingesetzt.

Die Veresterung der Polyglycolether mit den Carbonsäuren kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Als **saure Katalysatoren** kommen beispielsweise Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder saure Ionenaustauscher in Betracht. Typische Beispiele sind Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure oder tensidische Sulfosäuren; für die Veresterung aromatischer Carbonsäuren hat sich ferner Zinnschliff als Katalysator bewährt. Es empfiehlt sich, die Katalysatoren in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% - bezogen auf die Carbonsäuren - einzusetzen.

Die Versterungsreaktion kann bei Temperaturen von 80 bis 120, vorzugsweise 90 bis 110°C durchgeführt werden. Um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern, empfiehlt es sich, das Kondensationswasser kontinuierlich zu entfernen. Falls gewünscht, kann der saure Katalysator nach der Veresterung neutralisiert werden.

...

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die neuen Antischaummittel zeichnen sich durch eine schaumdämpfende Wirkung und gute ökotoxikologische Verträglichkeit aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen endgruppenverschlossenen Antischaummittel zur Schaumregulierung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Lacken und Farben, als Hilfsmittel für die Zucker- und Hefeindustrie sowie in der Abwasserbehandlung von Kläranlagen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung von Octansäure-octanol-4,5 EO-ester. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rüher und Destillationsaufsatz wurden 163,1 g (0,5 mol) eines Anlagerungsproduktes von durchschnittlich 4,5 mol Ethylenoxid an Octanol mit eingeengter Homologenverteilung (Dehydol(R) O4-NRE, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) und 107,4 g (0,75 mol) Octansäure vorgelegt und mit 1,1 g konz. Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wurde auf 110°C erhitzt und das Kondensationswasser unter vermindertem Druck aus dem Gleichgewicht abdestilliert. Nach ca. 160 min wurde der Reaktionsmischung erneut 1,1 g Schwefelsäure zugesetzt und weitere 10 min gerührt. Der Octansäure-4,5 EO-ester wurde in praktisch quantitativer Ausbeute als hellgelbe, leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten.

Beispiel 2:

Anwendungstechnische Prüfung. Die entschäumende Wirkung von Octansäure-octanol-4,5 EO-ester wurde in folgender Rezeptur getestet:

Triethanolamin	: 30 Gew.-%
Octansäure	: 4 Gew.-%
Octansäure-octyl-4,5EO-ester	: 4 Gew.-%
Wasser, dest.	: 62 Gew.-%

...

Der Rezeptur wurde als Schaumpromotor 0,25 bis 6 Gew.-% eines Anlagerungsproduktes von durchschnittlich 12 mol Ethylenoxid an ein $C_{12/14}$-Kokosfettamin zugesetzt. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von 31°C über eine Düse in ein Meßgefäß gespritzt, laufend umgepumpt und die sich einstellende Schaumhöhe über der flüsigen Phase abgelesen.

Zum Vergleich wurde die Schaumentwicklung des Kokosamins-12 EO in Wasser (V1) sowie in einer Rezeptur beurteilt, die lediglich 30 Gew.-% Triethanolamin und 4 Gew.-% Octansäure enthielt (V2). Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1: Schaummessungen in der Spritzapparatur

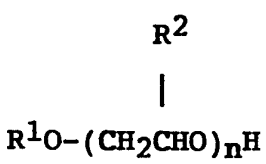
Bsp.	c(KA) Gew.-%	Schaumhöhe cm
1	0,25	0
2	0,50	0,3
3	1,00	0,5
4	2,00	1,0
5	3,00	1,0
6	4,00	1,3
7	5,00	1,5
8	6,00	2,0
V1	6,00	12,5
V2	6,00	11,9

Legende: c(KA) = Konzentration Kokosamin-12EO

...

Patentansprüche

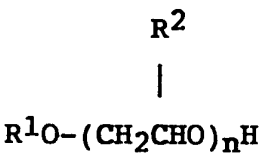
1. Endgruppenverschlossene Antischaummittel, dadurch erhältlich, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I)



(I)

in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 40 steht, in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Carbonsäuren verestert.

2. Verfahren zur Herstellung von endgruppenverschlossenen Antischaummitteln, bei dem man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I)



(I)

in der R^1 für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und n für Zahlen von 1 bis 40 steht, in Gegenwart saurer Katalysatoren mit Carbonsäuren verestert.

...

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (I) einsetzt, in der R^1 für Alkylreste mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für Wasserstoff und n für Zahlen von 2 bis 10 steht.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als saure Katalysatoren Mineralsäuren, Sulfonsäuren oder saure Ionenaustauscher einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Veresterung bei Temperaturen von 80 bis 120°C durchführt und das Kondensationswasser kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt.

7. Verwendung der endgruppenverschlossenen Antischaummitteln nach Anspruch 1 zur Schaumregulierung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln, Lacken und Farben, als Hilfsmittel für die Zucker- und Hefeindustrie sowie in der Abwasserbehandlung von Kläranlagen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/01938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC5: B01D 19/04

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)

IPC5: B01D

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 practicable, 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.
A	EP, A2, 0324340 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 19 July 1989 (19.07.89), claims 1-4 ---	1-7
A	WO, A1, 9100763 (GAF CHEMICALS CORPORATION), 24 January 1991 (24.01.91), claim 1 ---	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
15 November 1993 (15.11.93)	6 December 1993 (06.12.93)
Name and mailing address of the ISA/ EUROPEAN PATENT OFFICE Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

SA 7091

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/10/93

International application No.
PCT/EP 93/01938

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0324340	19/07/89	AU-A- 2834289	13/07/89
		DE-A- 3800492	20/07/89
		JP-A- 1218609	31/08/89
		US-A- 4942049	17/07/90
WO-A1- 9100763	24/01/91	AU-A- 6063590	06/02/91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01938

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: B01D 19/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: B01D

Recherte, 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.
A	EP, A2, 0324340 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 19 Juli 1989 (19.07.89), Ansprüche 1-4 --	1-7
A	WO, A1, 9100763 (GAF CHEMICALS CORPORATION), 24 Januar 1991 (24.01.91), Anspruch 1 --	1-7

☐ 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, 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 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15 November 1993	06. 12. 93
Name und Postanschrift der Internationalen 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 Eva Iversen Hasselrot

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören 01/10/93

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 93/01938

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0324340	19/07/89	AU-A- 2834289	13/07/89
		DE-A- 3800492	20/07/89
		JP-A- 1218609	31/08/89
		US-A- 4942049	17/07/90
WO-A1- 9100763	24/01/91	AU-A- 6063590	06/02/91