



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : A61K 7/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/19724 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00657 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. März 1993 (18.03.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 10 073.9 27. März 1992 (27.03.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-4250 Bottrop (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-5657 Haan (DE). PLOOG, Uwe [DE/DE]; Haydnweg 6, D-5657 Haan (DE). SEIPEL, Werner [DE/DE]; Hofstraße 29, D-4010 Hilden (DE). CLASEN, Frank [DE/DE]; Am Bandsbusch 46, D-4010 Hilden (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CZ, JP, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR REDUCING THE FREE FORMALDEHYDE AND FORMIC ACID CONTENT IN NON-IONIC AND ANIONIC SURFACE-ACTIVE AGENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DES GEHALTES AN FREIEM FORMALDEHYD UND AMEISENSÄURE IN NICHTIONISCHEN UND ANIONISCHEN TENSIDEN (57) Abstract <p>In order to reduce the free formaldehyde and formic acid content in non-ionic and anionic surface-active agents, the products are stabilized by admixture of an amine compound selected from the group formed by (a) alkanolamines, (b) aminocarboxylic acids and (c) oligopeptides.</p> (57) Zusammenfassung <p>Der Gehalt an freiem Formaldehyd und Ameisensäure in nichtionischen und anionischen Tensiden läßt sich vermindern, indem man die Produkte durch den Zusatz einer Aminverbindung ausgewählt aus der Gruppe, die von (a) Alkanolaminen, (b) Aminocarbonsäuren und (c) Oligopeptiden gebildet wird, stabilisiert.</p></p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	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	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	MI	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

**Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an freiem Formaldehyd
und Ameisensäure in nichtionischen und anionischen Tensiden**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an freiem Formaldehyd und Ameisensäure in nichtionischen und anionischen Tensiden durch Zusatz von ausgewählten Aminverbindungen.

Stand der Technik

Nichtionische und anionische Tenside stellen wichtige Rohstoffe zur Herstellung von Körperreinigungs- bzw. Körperpflegemitteln und kosmetischen Präparaten, wie beispielsweise Schaumbäder, Haarshampoos, Körperlotionen oder Cremes dar. Als typische Vertreter sind z. B. ethoxylierte Partialglyceride, Fettalkoholpolyethylenglycolether und Fettalkoholethersulfate zu nennen.

Nichtionische und anionische Tenside, die Ethylenoxideinheiten in Form von Polyethylenglycoletherketten enthalten, sind gegen einen oxidativen Abbau jedoch nicht unbegrenzt stabil. Bei längerer Lagerung insbesondere unter dem Einfluß von

- 2 -

Licht und Sauerstoff kann es daher zu einem teilweisen Abbau der Polyethylenglycoletherkette unter Bildung von Formaldehyd oder Ameisensäure kommen. Obschon beide Stoffe zugelassene Konservierungsmittel für Kosmetika darstellen und die gesetzlichen Höchstwerte üblicherweise weit unterschritten werden, liegt es doch im Bestreben der Rohstoffhersteller, Tenside einer möglichst hohen Reinheit, d. h. mit einem möglichst geringen Anteil an Verunreinigungen oder Abbauprodukten zur Verfügung zu stellen. In diesem Sinne besteht also ein nachhaltiges Interesse, den Gehalt an unerwünschtem freien Formaldehyd und Ameisensäure in anionischen und nichtionischen Tensiden zu minimieren.

Aus einem Beitrag von Donbrow über die Stabilität von Polyoxyethylenketten in *Surfactant Science Series, Vol.23, M.J. Schick (ed), Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 1978, S.1011f* ist bekannt, daß der oxidative Abbau derartiger Ketten durch unterschiedliche Faktoren initiiert und begünstigt wird und je nach Mechanismus durch den Zusatz von Antioxidantien, Peroxidfängern, Chelatbildnern oder UV-Adsorbieren gestoppt werden kann. In diesem Zusammenhang wird beispielsweise darauf hingewiesen, daß Phenole und Amine mit freien Radikalen abreagieren und so die Bildung von Peroxiden verhindern können.

Die Verwendung von Phenolen und Alkylaminen zur Stabilisierung von Produkten, die in ihrer Anbietetungsform mit der menschlichen Haut in Kontakt treten, verbietet sich allein aus toxikologischen Gründen. Auch im Hinblick auf die mit ihrem Einsatz verbundene Geruchsproblematik und die

Schwierigkeiten bei der Konfektionierung kommen solche Stoffe nicht in Betracht.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an freiem Formaldehyd und Ameisensäure in nichtionischen und anionischen Tensiden zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an freiem Formaldehyd und Ameisensäure in nichtionischen und anionischen Tensiden, bei dem man die Produkte durch den Zusatz einer Aminverbindung ausgewählt aus der Gruppe, die von

- a) Alkanolaminen,
- b) Aminocarbonsäuren und
- c) Oligopeptiden

gebildet wird, stabilisiert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß schon der Zusatz kleiner Mengen der genannten Aminverbindungen die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure reduziert bzw. vollständig und dauerhaft unterbindet. Die Stabilisatoren sind toxikologisch unbedenklich, leicht konfektionierbar und führen nicht zu einer nachteiligen Beeinflussung der Eigenschaften der stabilisierten Produkte.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nichtionische und anionische Tenside stabilisiert, die 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 30 und insbesondere 2 bis 10 Ethylenoxid-einheiten in Form mindestens einer Polyethylenglycolkette enthalten.

Unter nichtionischen Tensiden sind Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester zu verstehen.

Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycoether, Alkylphenolpolyglycoether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycoether, Fettaminpolyglycoether, Alkylglucosidpolyglycoether, Mischether, Ethylenoxid-Propylenoxid-Copolymere und Polysorbate sowie Ethoxylierungsprodukte von Fettsäureestern, wie beispielsweise Tri- oder Partialglyceriden. Als besonders effektiv hat sich das Verfahren für die Stabilisierung von Fettalkoholpolyglycoethern und Ethylenoxidaddukten an Partialglyceride erwiesen.

Unter anionischen Tensiden sind Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen oder Fettsäureester zu verstehen, die ferner noch mindestens eine Sulfat-, Sulfonat-, Carboxylat und/oder Phosphatgruppe im Molekül enthalten.

Typische Beispiele sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, end- und innenständige Alkylpolyglycoethersulfonate, Polysorbatsulfate, Sulfosuccinate, Ethylenoxidaddukte an sulfierte Fettsäureester, Alkylpolyglycoetherphosphate und Alkylpolyglycoethercarboxylate. Als besonders effektiv hat

sich das Verfahren für die Stabilisierung von Fettalkoholpolyglycoethersulfaten erwiesen.

Zur Stabilisierung der nichtionischen und anionischen Tenside kommen **Alkanolamine** in Betracht, die 2 bis 15 Kohlenstoffatome aufweisen. Typische Beispiele sind Monoethanolamin, Mono-n-propanolamin, Mono-i-propanolamin, Monobutanolamin, Monopentanolamin und Tetrahydroxypropylethyldiamin. Bevorzugt werden Monoalkanolamine und insbesondere Monoethanolamin eingesetzt.

Als weitere Stabilisatorkomponente kommen **Aminocarbonsäuren** in Frage, die 2 bis 8 Kohlenstoffatomen aufweisen. Typische Beispiele sind Alanin, Arginin, Asparagin, Cystein, Cystin, Dibromtyrosin, Diiodtyrosin, Glutamin, Glutaminsäure, Histidin, Hydroxylysin, Hydroxyprolin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Thyroxin, Tryptophan, Tyrosin und Valin. Bevorzugt wird die Stabilisierung mit Glycin durchgeführt.

Zur Stabilisierung eignen sich ferner auch **Oligopeptide**, deren Oligomerisierungsgrad niedrig genug ist, um unter Anwendungsbedingungen und in der Anwendungskonzentration vollständig wasserlöslich zu sein, beispielsweise Oligopeptide mit einem mittleren Molgewicht von 500 bis 5000. Hier kommen insbesondere solche wasserlöslichen Produkte in Betracht, wie sie beispielsweise bei der partiellen Hydrolyse von Eiweißen, z. B. Gelatine oder Kollagen anfallen [Angew. Chem. 90, 187 (1978)].

- 6 -

Die Stabilisatoren können den Tensiden in Mengen von 50 bis 6000, vorzugsweise 500 bis 5000 ppm - bezogen auf Aktivsubstanz der zu stabilisierenden Tenside - zugesetzt werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens stabilisierten nichtionischen und anionischen Tenside sind praktisch frei von durch oxidativen Abbau der Polyethylenglycolkette gebildetem Formaldehyd und Ameisensäure und eignen sich zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie für Produkte der Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

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

- 7 -

Beispiele

Testmethode. Es wurden wäßrige, ca. 30 gew.-%ige Tensidpasten in verschlossenen, hellen Glasflaschen bei einer Temperatur von 20°C und unter Lichteinwirkung ohne bzw. mit Zusatz eines Stabilisators über einen Zeitraum von 3 Monaten gelagert; der Gehalt an Formaldehyd und Ameisensäure wurde gaschromatographisch bestimmt, wobei der Endwert nach 3 Monaten Lagerung ohne Zusatz eines Stabilisators jeweils zu 100 % gesetzt wurde.

Beispiel 1:**Tensidpaste:**

Anlagerungsprodukt von durchschnittlich 7 mol Ethylenoxid an ein technisches C_{8/18}-Kokosmonoglycerid (Cetiol(R) HE, Verkaufsprodukt der Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG).

Stabilisator:

Monoethanolamin (MEA)

<u>Stabilisator</u> ppm	Formaldehyd (%-rel) nach Monaten			
	0	1	2	3
0	<1	19	38	100
500 MEA	<1	7	10	12
5000 MEA	<1	<1	<1	<1

Beispiel 2:

Tensidpaste:

C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2 EO-sulfat-Natriumsalz (Texapon^(R))
 N, Verkaufsprodukt der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG).

Stabilisatoren:

Monoethanolamin (MEA)

Glycin (GLY)

Kollagenhydrolysat (Molgewicht ca. 2000-5000) (KH)

<u>Stabilisator</u> ppm	Formaldehyd (%-rel) nach Monaten			
	0	1	2	3
0	<1	4	8	100
500 MEA	<1	4	16	21
5000 MEA	<1	<1	<1	<1
500 GLY	<1	4	6	66
5000 GLY	<1	<1	<1	<1
500 KH	<1	4	7	52
5000 KH	<1	<1	<1	<1

Beispiel 3:**Tensidpaste:**

C_{12/14}-Kokosfettalkohol-2 EO-sulfat-Natriumsalz (Texapon^(R))
N, Verkaufsprodukt der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG).

Stabilisator:**Monoethanolamin (MEA)**

<u>Stabilisator</u> ppm	Ameisensäure (%-rel) n. Monaten			
	0	1	2	3
0	<1	28	53	100
5000 MEA	<1	<1	<1	<1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an freiem Form-
aldehyd und Ameisensäure in nichtionischen und anioni-
schen Tensiden, bei dem man die Produkte durch den Zu-
satz einer Aminverbindung ausgewählt aus der Gruppe, die
von
 - a) Alkanolaminen,
 - b) Aminocarbonsäuren und
 - c) Oligopeptidengebildet wird, stabilisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man nichtionische und anionische Tenside stabilisiert,
die 1 bis 100 Ethylenoxideinheiten in Form mindestens
einer Polyethylenglycolkette enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man nichtionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt
sind aus der Gruppe, die von Anlagerungsprodukten des
Ethylenoxids an Verbindungen mit aktiven Wasserstoff-
atomen und Fettsäureestern gebildet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
man anionische Tenside stabilisiert, die ausgewählt sind
aus der Gruppe, die von Anlagerungsprodukten des Ethy-
lenoxids an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen
und Fettsäureestern gebildet wird, wobei die genannten

Verbindungen noch mindestens eine Sulfat-, Sulfonat-, Carboxylat und/oder Phosphatgruppe im Molekül enthalten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkanolamine mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen einsetzt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Aminocarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligopeptide mit einem mittleren Molgewicht von 500 bis 5000 einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stabilisatoren in Mengen von 50 bis 6000 ppm - bezogen auf Aktivsubstanz der zu stabilisierenden Tense - einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 A61K7/08

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)

Int. Cl. 5 A61K

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, A, 0 234 261 (WELLA AG) 2 September 1987 see page 3, line 10 - line 19 see page 5, example 2	1-3,6,8
A	EP, A, 0 186 025 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2 July 1986 see page 9, example 1	1,7
A	EP, A, 0 168 719 (REVLON INC) 22 January 1986 see page 13, line 7 - line 24	1-3,7,8
A	US, A, 3 865 542 (KALOPISSIS G. ET AL) 11 February 1975 see column 19 - column 22; example 23	1,2,4,5,8

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

28 June 1993 (28.06.93)

Date of mailing of the international search report

20 July 1993 (20.07.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00657

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPIL Section Ch, Week 8534, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 85-206782 & JP, A, 60 130 697 (LION CORP) 12 July 1985 see abstract	1
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Vol. 16, No. 273 18 June 1992 & JP, A, 68 094 (ASAHI CHEM IND CO LTD) 3 March 1992 see abstract	1
A	----- FR, A, 865 747 (I. G. FARBENINDUSTRIE AG) 31 May 1941 see the whole document	1
A	----- SCHICK M.J. 'nonionic surfactants' 1981, MARCEL DEKKER INC, NEW YORK AND BASEL cited in the application see page 1026 - page 1027 see page 1062 - page 1067 -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300657
SA 72036

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 28/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0234261	02-09-87	DE-A- 3602746	06-08-87
		AU-B- 595289	29-03-90
		AU-A- 6896487	25-08-87
		WO-A- 8704616	13-08-87
		US-A- 4855130	08-08-89
EP-A-0186025	02-07-86	DE-A- 3445919	19-06-86
EP-A-0168719	22-01-86	AU-B- 578957	10-11-88
		AU-A- 4473085	23-01-86
		CA-A- 1258636	22-08-89
		DE-A- 3584544	05-12-91
		JP-A- 61037717	22-02-86
		US-A- 4714610	22-12-87
US-A-3865542	11-02-75	US-A- 3877955	15-04-75
		US-A- 3578719	11-05-71
		US-A- 3666671	30-05-72
FR-A-865747		None	

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 A61K7/08		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	A61K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 234 261 (WELLA AG) 2. September 1987 siehe Seite 3, Zeile 10 - Zeile 19 siehe Seite 5; Beispiel 2 ---	1-3,6,8
A	EP,A,0 186 025 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 2. Juli 1986 siehe Seite 9; Beispiel 1 ---	1,7
A	EP,A,0 168 719 (REVLON INC) 22. Januar 1986 siehe Seite 13, Zeile 7 - Zeile 24 ---	1-3,7,8
A	US,A,3 865 542 (KALOPISSIS G. ET AL) 11. Februar 1975 siehe Spalte 19 - Spalte 22; Beispiel 23 ---	1,2,4,5, 8
-/--		
<p>⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. JUNI 1993		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20.07.93
Internationale Recherchenbehörde EUROPAISCHES PATENTAMT		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten BOULOIS D.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DATABASE WPIL Section Ch, Week 8534, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A10, AN 85-206782 & JP,A,60 130 697 (LION CORP) 12. Juli 1985 siehe Zusammenfassung ----</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 16, no. 273 18. Juni 1992 & JP,A,68 094 (ASAHI CHEM IND CO LTD) 3. März 1992 siehe Zusammenfassung ----</p>	1
A	<p>FR,A,865 747 (I.G. FARBENINDUSTRIE AG) 31. Mai 1941 siehe das ganze Dokument ----</p>	1
A	<p>SCHICK M.J. 'nonionic surfactants' 1981, MARCEL DEKKER INC, NEW YORK AND BASEL in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1026 - Seite 1027 siehe Seite 1062 - Seite 1067 -----</p>	1

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9300657
 SA 72036

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

28/06/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0234261	02-09-87	DE-A- 3602746	06-08-87
		AU-B- 595289	29-03-90
		AU-A- 6896487	25-08-87
		WO-A- 8704616	13-08-87
		US-A- 4855130	08-08-89
EP-A-0186025	02-07-86	DE-A- 3445919	19-06-86
EP-A-0168719	22-01-86	AU-B- 578957	10-11-88
		AU-A- 4473085	23-01-86
		CA-A- 1258636	22-08-89
		DE-A- 3584544	05-12-91
		JP-A- 61037717	22-02-86
		US-A- 4714610	22-12-87
US-A-3865542	11-02-75	US-A- 3877955	15-04-75
		US-A- 3578719	11-05-71
		US-A- 3666671	30-05-72
FR-A-865747		Keine	

EPO FORM P0673