



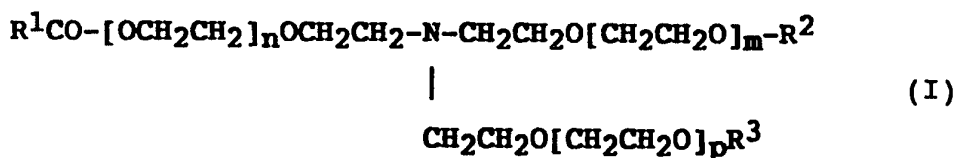
PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 217/50, C11D 1/835, C07C 213/08, 219/06, 219/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14654 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juni 1995 (01.06.95)
---	-----------	---

<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03743</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1994 (11.11.94)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 43 39 643.7 20. November 1993 (20.11.93) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAHLE, Bernd [DE/DE]; Am Heidt 24, D-41564 Kaarst (DE). BIGORRA LLOSAS, Joaquim [ES/ES]; Calassanc Duran, 41. Esc. 4º-1ª, E-08203 Sabadell (ES). PI, Rafael [ES/ES]; Roger de Flor, 10 8º-2ª, E-08400 Granollers (ES). SOLER CODINA, Antoni [ES/ES]; Mas Adey, 83, E-08221 Terassa (ES). BRAU BALAGUE, Emili [ES/ES]; Ametller, 73, E-43570 Santa-Barbara (ES). JANSEN, Yvonne [DE/DE]; Kolpingstrasse 27, D-47829 Krefeld (DE). WALTENBERGER, Peter [DE/DE]; Mühlenstrasse 21, D-53547 Breitscheid (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
--	---

(54) Title: METHOD FOR PREPARATION OF SOLID QUATERNARY ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FESTEN ESTERQUATS



(57) Abstract

Solid quaternary esters with improved emulsifying power in water are produced using per se known methods with alkylating agents to quaternize fatty acid triethanolamine esters of formula (I) in which R¹CO is a saturated and/or unsaturated acyl group with 6 to 22 carbon atoms, R² and R³ independently of each other are hydrogen or R¹CO and n, m and p in sum stand for 0 or numbers from 1 to 10, in the presence of: a) fatty alcohol polyglycol ethers and b) fatty acid partial glycerides. The products form stable-in-water dispersions and are used to produce surface-active agents, especially brightening agents for textiles and hair.

(57) Zusammenfassung

Feste Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen in Wasser werden erhalten, indem man Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I), in der R¹CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO und n, m und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von: a) Fettalkoholpolyglycolethern und b) Fettsäurepartialglyceriden in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert. Die Produkte bilden in Wasser stabile Dispersionen und eignen sich zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel, insbesondere Avivagemittel für Textilien und Haare.

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

Verfahren zur Herstellung von festen Esterquats

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft feste Esterquats, die man erhält, indem man Fettsäuretriethanolaminester in Gegenwart von ausgewählten Dispergatoren quaterniert sowie die Verwendung der genannten Esterquats zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

Stand der Technik

Für die Behandlung von Textilfasern, -garnen oder -geweben wird eine Vielzahl von Verbindungen oder Stoffgemischen vorgeschlagen, die den damit behandelten Textilien erwünschte Eigenschaften verleihen oder die Bestandteile von Mitteln zur Textilpflege sind. Je nach Art der angewendeten Wirkstoffe können dabei die Verarbeitungseigenschaften, die Trageigenschaften der Textilien wie auch deren Pflege verbessert werden.

In den letzten Jahre haben auf dem Gebiet der Textilbehandlungsmittel Produkte an Bedeutung gewonnen, die als katio-

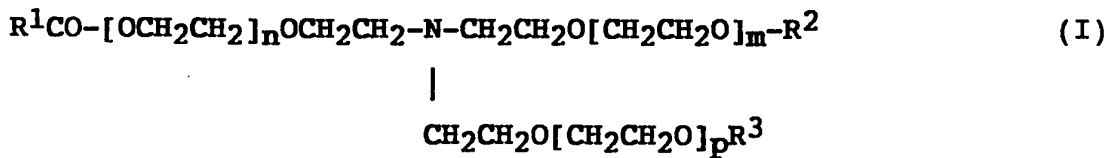
nische Tensidkomponente im wesentlichen quaternierte Ester-
salze von Fettsäuren mit Alkanolaminen, sogenannte "Ester-
quats", enthalten. Stellvertretend für den umfangreichen
Stand der Technik sei an dieser Stelle auf die Druckschriften
US 3,915,867, US 4,370,272, EP 0 239 910 A2, EP 0 293 955 A2,
EP 0 295 739 A2 und EP 0 309 052 A2 verwiesen.

Esterquats zeichnen sich nicht nur durch ausgezeichnete Avi-
vage- und Antistatikeigenschaften aus, sondern weisen zudem
eine für kationische Tenside überraschend gute biologische
Abbaubarkeit auf. Von Nachteil ist jedoch, daß Esterquats
üblicherweise in Form von wäßrigen Dispersionen in den Handel
gelangen, die nicht immer eine zufriedenstellende Lagersta-
bilität aufweisen. So beobachtet man häufig eine nachteilige
Änderung der Viskosität, Phasentrennung oder Sedimentation.
Weiter unerwünscht ist der Umstand, daß die Esterquats üb-
licherweise alkoholische Konzentrate darstellen, die mit
Wasser auf die Anwendungskonzentration verdünnt werden müs-
sen. Auch hier besteht ein Bedürfnis nach Produkten, die lö-
sungsmittelfrei sind.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein Ver-
fahren zur lösungsmittelfreien Herstellung von festen Ester-
quats zu entwickeln, die stabile wäßrige Dispersionen einer
gleichbleibend vorteilhaften Viskosität bilden.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats, bei dem man Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I),



in der R^1CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO und n , m und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von

- a) Fettalkoholpolyglycolethern und
- b) Fettsäurepartialglyceriden

in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Quaternierung von Fettsäuretriethanolaminestern auch in Gegenwart der genannten Dispergatoren durchführen läßt. Auf diese Weise werden lösemittelfreie, insbesondere alkoholfreie, feste Esterquats erhalten, die in zweifacher Hinsicht stabile Dispersionen bilden: zum einen findet auch bei längerer Lagerung weder eine Phasentrennung noch eine Sedimentation statt, zum anderen weisen die Dispersionen eine konstante Viskosität auf. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß der nachträgliche Zusatz der genannten Dispergatoren zu nach konven-

tionellen Verfahren hergestellten Esterquats das Dispergiervermögen nicht oder nur sehr geringfügig verbessert.

Esterquats und Fettsäuretriethanolaminester

Esterquats stellen eine bekannte Gruppe kationischer Tenside dar, die üblicherweise durch Veresterung von Triethanolamin bzw. Triethanolaminpolyglycolethern mit Fettsäuren und nachfolgende Quaternierung in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Herstellung und Eigenschaften der Esterquats sind beispielsweise in der WO 91/01 295 (Henkel) sowie den Übersichtsartikeln von O.Ponsati in C.R. CED-Kongress, Barcelona, 167 (1992) und R.Puchta in C.R. CED-Kongress, Sitges, 59 (1993) beschrieben.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Esterquats Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I) in Betracht, die vorzugsweise technische Mono-/Di-/Triester-Gemische darstellen, bei denen der Veresterungsgrad im Bereich von 1,2 bis 2,5, insbesondere 1,5 bis 1,9 liegt. Besonders bevorzugt sind Ester, die sich von technischen C_{12/18}- bzw. C_{16/18}-Fettsäuren, wie beispielsweise Palmfettsäure, Kokosfettsäure oder Talgfettsäure ableiten und eine Iodzahl im Bereich zwischen 0 und 40 aufweisen können.

Dispergatoren

Als erste Dispergator Komponente kommen Fettalkoholpolyglycol-ether der Formel (II) in Betracht,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und q für Zahlen von 10 bis 50 steht.

Bei diesen Stoffen handelt es sich um bekannte nichtionische Tenside, die großtechnisch durch basenkatalysierte Anlagerung von Ethylenoxid an Fettalkohole hergestellt werden. Typische Beispiele sind Addukte von 10 bis 50, vorzugsweise 25 bis 45 und insbesondere 30 bis 40 Mol Ethylenoxid an Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexalalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren technische Gemische, die beispielsweise durch Hochdruckhydrierung von nativen Fettsäuremethylesterfraktionen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden können. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 30 bis 40 Mol Ethylenoxid an technische $C_{12/18}$ -Kokos- oder $C_{16/18}$ -Talgalkoholschnitte eingesetzt.

Als zweite Dispergator Komponente kommen Fettsäurepartialglyceride in Betracht, bei denen es sich vorzugsweise um technische Gemische von Mono- und/oder Diestern des Glycerins mit Fettsäuren der Formel (III) handelt,



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele sind Mono- und/oder Diglyceridgemische auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Gemischen, wie sie beispielsweise bei der Druckspaltung von Fetten und Ölen anfallen. Vorzugsweise werden Monoglyceride von Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure sowie $C_{12/18}$ -Kokosfettsäure und $C_{16/18}$ -Talgfettsäure eingesetzt.

Wäßrige Dispersionen mit besonders vorteilhafter Stabilität werden erhalten, wenn man feste Esterquats verwendet, zu deren Herstellung man die Fettsäuretriethanolaminester, die Fettalkoholpolyglycoether und die Fettsäurepartialglyceride im Gewichtsverhältnis (40 bis 60) : (10 bis 25) : (15 bis 50) und vorzugsweise (44,5 bis 51,0) : (16,0 bis 18,0) : (32,5 : 39,0) eingesetzt hat, mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gewichtsteilen addieren.

Alkylierung

Die Alkylierung der Fettsäuretriethanolaminester kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Hierzu wird der Ester zusammen mit der Dispergatormischung vorgelegt und mit dem Alkylierungsmittel - das man üblicherweise in äquimolaren Mengen oder leichtem Unterschub einsetzt - bei erhöhten Temperaturen gerührt. Nach Abschluß der Reaktion kann nichtumgesetztes Alkylierungsmittel durch Zugabe einer geringen Menge Aminosäure, vorzugsweise Glycin, zerstört werden. Als Alkylierungsmittel kommen in diesem Zusammenhang Alkylhalogenide, Dialkylsulfate und Ethylenoxid - letzteres in Gegenwart von Dialkylphosphaten - in Betracht. Vorzugsweise betrifft das erfindungsgemäße Verfahren methylquaternierte Esterquats in Form ihrer Chloride oder Methylsulfat-Salze sowie Esterquat-Salze, die mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxid quaterniert worden sind.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Esterquats lassen sich leicht in Wasser dispergieren. Die resultierenden Dispersionen weisen auch bei längerer Lagerung eine konstante Viskosität auf und zeigen keine Tendenz zur Phasentrennung oder Sedimentation. Materialien, die mit den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Esterquats behandelt worden sind, zeichnen sich durch ein erhöhtes Wiederbenetzungsvermögen aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichlichen festen Esterquats zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln, insbesondere Wäscheweichspül- und Avivage- und Haarpflegemitteln, in denen sie in Mengen von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% - bezogen auf den Feststoffgehalt der Mittel - enthalten sein können. Unter Haarpflegemittel sind in diesem Zusammenhang beispielsweise Haarshampoos, Haarspülungen, Haarfestiger, Fönfestiger und dergleichen zu verstehen; vorzugsweise weisen die Mittel einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 5, vorzugsweise 3 bis 4 auf.

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

Beispiele

I. Herstellung der Esterquats

Beispiel 1:

- a) **Veresterung.** In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Destillationsaufsatz wurden 324 g (1,2 mol) teilgehärtete C_{16/18}-Talgfettsäure (Iodzahl = 40), 149 g (1 mol) Triethanolamin und 1,4 g 50 gew.-%ige unterphosphorige Säure gegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionsmischung bei einem verminderten Druck von 40 mbar auf eine Temperatur von 160°C erhitzt, bis die Säurezahl unterhalb von 5 lag. Anschließend wurde der rohe Talgfettsäuretriethanolaminester abgekühlt, der Reaktionsansatz entspannt und unter ständigem Rühren innerhalb von 15 min 1 Liter Luft durchgeleitet.
- b) **Quaternierung.** In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung bestehend aus
- b1) 69,2 g (0,153 mol), entsprechend 44,5 Gew.-% des Esters aus 1a),
 - b2) 25,6 g (0,012 mol), entsprechend 16,5 Gew.-% C_{16/18}-Talgalkohol-40EO und
 - b3) 60,7 g (0,169 mol), entsprechend 39,0 Gew.-% Glycerinmonostearat (Monomuls^(R) 90S18, CF Grünau, Illertissen/(FRG)

vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erhitzt.

- 10 -

Innerhalb von 2 h wurden 18,9 g (0,15 mol) Dimethylsulfat zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung weitere 2 h bei 60°C gerührt und nichtumgesetztes DMS durch Zusatz von 0,4 g (0,005 mol) Glycin zerstört. Die wasserfreien Esterquat/Emulgator-Gemische wurden als hellfarbige, wachsartige Massen erhalten, die gegebenenfalls anschließend mechanisch geschuppt wurden.

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt, die Quaternierung jedoch mit einer Mischung der folgenden Zusammensetzung durchgeführt:

- b1) 89,3 g (0,197 mol), entsprechend 57,5 Gew.-% des Esters aus a),
- b2) 15,5 g (0,007 mol), entsprechend 10,0 Gew.-% C_{16/18}-Talgalkohol-40EO und
- b3) 50,4 g (0,141 mol), entsprechend 32,5 Gew.-% Glycerinmonostearat.

Beispiel 3:

Beispiel 1 wurde wiederholt, die Quaternierung jedoch mit einer Mischung der folgenden Zusammensetzung durchgeführt:

- b1) 73,4 g (0,159 mol), entsprechend 46,7 Gew.-% des Esters aus a),
- b2) 49,3 g (0,021 mol), entsprechend 31,7 Gew.-% C_{16/18}-Talgalkohol-40EO und
- b3) 33,4 g (0,09 mol), entsprechend 21,6 Gew.-% Glycerinmonostearat.

II. Anwendungstechnische Beispiele

Jeweils 10 g der wasserfreien, festen Esterquats aus I) wurden in 90 g Wasser gelöst und der pH-Wert der Mischungen auf 3,3 eingestellt. Die Bildung der Dispersionen erfolgte unter schwachem Rühren bei Raumtemperatur. In allen Fällen wurden homogene Dispersionen erhalten. Die Viskosität der Dispersionen wurde nach 1, 2 und 15 d Lagerung bestimmt (Brookfield RVT, Spindel 2, 25°C, 20 Upm), die Stabilität nach 15 d optisch beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tab.1 zusammengefaßt:

Tab.1: Viskositätsmessungen

Bsp.	Herstellbeispiel	Viskosität (mPas)			Stabilität
		1 d	2 d	15 d	15 d
4	1	100	98	98	+++
5	2	100	98	98	+++
6	3	100	98	98	+++

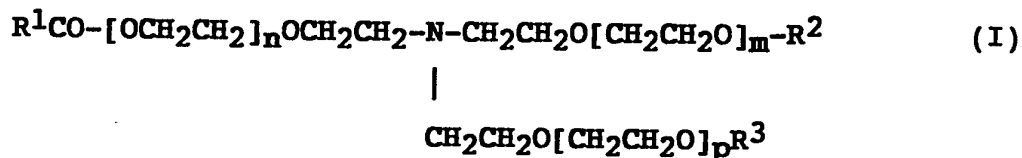
+++) = keine Phasentrennung, keine Sedimentation

Vergleichsversuche

Zum Vergleich wurde ein handelsübliches Esterquat (Dehyquart^(R) AU 46, 90 Gew.-%ig in Isopropylalkohol, Fa.Pulcra S.A., Barcelona/ES) zunächst vom Lösungsmittel befreit, anschließend - also nachträglich - mit den genannten Dispergatoren in den angegebenen Mengenverhältnissen vermischt. In allen Vergleichsversuchen zeigte sich, daß zur Dispersionsbildung eine deutlich höhere Scherleistung erforderlich war. Im Hinblick auf die Viskosität der Vergleichsdispersionen wurden zwar ähnliche Anfangswerte erreicht, jedoch schon nach kurzer Lagerung eine rasche Viskositätsabnahme beobachtet. Ferner zeigten die Vergleichsdispersionen eine geringere Lagerstabilität.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fester Esterquats, bei dem man Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I),

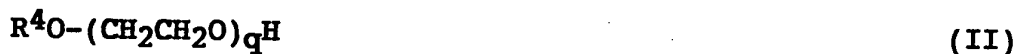


in der R^1CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO und n , m und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von

- a) Fettalkoholpolyglycolethern und
- b) Fettsäurepartialglyceriden

in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkoholpolyglycolether der Formel (II) einsetzt,



in der R^4 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und q für Zahlen von 10 bis 50 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fettsäurepartialglyceride technische Gemische von Mono- und/oder Diestern des Glycerins mit Fettsäuren der Formel (III) einsetzt,



in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäuretriethanolaminester, die Fettalkoholpolyglycoether und die Fettsäurepartialglyceride im Gewichtsverhältnis (40 bis 60) : (10 bis 25) : (15 bis 50) einsetzt, mit der Maßgabe, daß sich die Angaben zu 100 Gewichtsteilen addieren.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkylierungsmittel Alkylhalogenide, Dialkylsulfate oder Ethylenoxid einsetzt.
6. Verwendung von festen Esterquats nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int: **onal Application No**
PCT/EP 94/03743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C217/50 C11D1/835 C07C213/08 C07C219/06 C07C219/08

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)

IPC 6 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 008 839 (AKZO. N.V.) 19 March 1980 see page 2, line 4 - line 21 see page 5, line 27 - page 7, line 1 ---	1-6
Y	EP,A,0 569 847 (HULS AG.) 18 November 1993 see claims 1,7 ---	1-6
A	EP,A,0 284 036 (HOECHST AG.) 28 September 1988 see claims ---	1-6
P,X	EP,A,0 604 726 (HULS AG) 6 July 1994 see claims -----	1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

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

17 February 1995

Date of mailing of the international search report

15. 03. 95

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

Pauwels, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/03743

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0008839	19-03-80	US-A- 4237064 CA-A- 1146577	02-12-80 17-05-83
EP-A-0569847	18-11-93	DE-A- 4215689 JP-A- 6010263 PL-A- 298932	18-11-93 18-01-94 10-01-94
EP-A-0284036	28-09-88	DE-A- 3710064 JP-A- 63290853	06-10-88 28-11-88
EP-A-0604726	06-07-94	DE-A- 4243862 PL-A- 301590	30-06-94 27-06-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03743

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C217/50 C11D1/835 C07C213/08 C07C219/06 C07C219/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 008 839 (AKZO. N.V.) 19. März 1980 siehe Seite 2, Zeile 4 - Zeile 21 siehe Seite 5, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 1 ---	1-6
Y	EP,A,0 569 847 (HÜLS AG.) 18. November 1993 siehe Ansprüche 1,7 ---	1-6
A	EP,A,0 284 036 (HOECHST AG.) 28. September 1988 siehe Ansprüche ---	1-6
P,X	EP,A,0 604 726 (HÜLS AG) 6. Juli 1994 siehe Ansprüche -----	1-6

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 17. Februar 1995	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 15. 03. 95
--	---

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03743

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0008839	19-03-80	US-A- 4237064 CA-A- 1146577	02-12-80 17-05-83
EP-A-0569847	18-11-93	DE-A- 4215689 JP-A- 6010263 PL-A- 298932	18-11-93 18-01-94 10-01-94
EP-A-0284036	28-09-88	DE-A- 3710064 JP-A- 63290853	06-10-88 28-11-88
EP-A-0604726	06-07-94	DE-A- 4243862 PL-A- 301590	30-06-94 27-06-94