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 : C11D 1/83, 1/66

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/13961

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. September 1991 (19.09.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00401

(22) Internationales Anmeldedatum: 4. März 1991 (04.03.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 07 755.1 12. März 1990 (12.03.90) 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) :* MÜLLER, Reinhard [DE/DE]; Senliserstrasse 32, D-4018 Langenfeld (DE). HILL, Karlheinz [DE/DE]; Am Hasenbusch 1, D-4006 Erkrath (DE). MATZIK, Iduna [DE/DE]; Auf der Gathe 20, D-4300 Essen 15 (DE). GIEDE, Karl [DE/DE]; Schlehenweg 12, D-4010 Hilden (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

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

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: FOAMING TENSIDE PREPARATIONS

(54) Bezeichnung: SCHÄUMENDE TENSIDZUBEREITUNGEN

(57) Abstract

Aqueous tenside preparations with excellent foaming qualities contain a synergistic combination of (A) an alkylglycoside of formula R_1-$(G)_x$, where R_1 is a linear alkyl group with 8 to 22 C atoms and $(G)_1$ is a glycoside or oligoside unit with a degree of oligomerization x = 1 to 4 and (B) at least one anionic co-tenside from the group consisting of oleic acid sulphonates (B1), C_{16}-C_{22} alkyl or alkylpolyoxyethylhydroxysulphonates (B2) or hydroxy mixed ethersulphates (B3) of general formula (I). These tenside preparations contain preferably 1 - 50 wt.% of the tenside combination and are particularly suitable for manufacturing washing and cleaning agents, in particular for personal hygiene.

(57) Zusammenfassung

Wässrige Tensidzubereitungen mit besonders guten Schäumeigenschaften enthalten eine synergistisch wirkende Kombination aus (A) einem Alkyglycosid der Formel R^1-$(G)_x$, in der R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 8 - 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x = 1 - 4 ist und (B) wenigstens ein anionisches Co-Tensid aus der Gruppe der Ölsäuresulfonate (B1), der C_{16}-C_{22}-Alkyl- oder Alkyl-Polyoxyethylhydroxysulfonate (B2) oder der Hydroxymischethersulfate (B3) der allgemein Formel R^2-$CH(OSO_3M)$-CHR^3-$O(C_nH_{2n})$-OR^4. Solche Tensidzubereitungen enthalten bevorzugt 1 - 50 Gew.-% der Tensidkombination und eignen sich besonders zur Herstellung flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel, vor allem für die Körperreinigung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	**ES**	Spanien	**ML**	Mali
AU	Australien	**FI**	Finnland	**MN**	Mongolei
BB	Barbados	**FR**	Frankreich	**MR**	Mauritanien
BE	Belgien	**GA**	Gabon	**MW**	Malawi
BF	Burkina Faso	**GB**	Vereinigtes Königreich	**NL**	Niederlande
BG	Bulgarien	**GN**	Guinea	**NO**	Norwegen
BJ	Benin	**GR**	Griechenland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**HU**	Ungarn	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**IT**	Italien	**SD**	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**JP**	Japan	**SE**	Schweden
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SN**	Senegal
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SU**	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	**LI**	Liechtenstein	**TD**	Tschad
CM	Kamerun	**LK**	Sri Lanka	**TG**	Togo
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	**MC**	Monaco		
DK	Dänemark	**MG**	Madagaskar		

"Schäumende Tensidzubereitungen"

Die Erfindung betrifft wäßrige Tensidzubereitungen mit einem Gehalt an Alkylglycosiden und anionischen Co-Tensiden, die ein besonders ausgeprägtes Schäumverhalten aufweisen.

Für viele Anwendungen wäßriger Tensidzubereitungen ist das Schäumvermögen ein sehr wichtiges Qualitätsmerkmal. Insbeonsere sollen flüssige Wasch- und Reinigungsmittel für den manuellen Gebrauch und für die Körperreinigung einen ausgeprägten voluminösen, feinblasigen und gegen Schmutz- und Fettbelastungen der Waschlösung sowie gegen Wasserhärte beständigen Schaum bilden.

Alkylglycoside sind nur mäßig schäumende Tenside. Auch unter den zahlreichen anionischen Tensiden finden sich solche, die in wäßrigen Zubereitungen nur eine unbefriedigende Schaumentwicklung zeigen. Es war daher überraschend, daß Kombinationen aus Alkylglycosiden und an sich wenig schäumenden Aniontensiden eine Schaumentwicklung zeigen, die höher ist als die der einzelnen Komponenten.

Aus EP 70 074 A2 waren bereits schäumende Tensidzusammensetzungen mit einem Gehalt an Alkylglycosiden und Co-Tensiden vom Typ der Sulfat-, Sulfonat- oder Carboxylat-Tenside bekannt. Als Co-Tenside sind dort nur die bereits selbst stark schäumenden Alkylbenzolsulfonate, Seifen, Alkyl- und Olefinsulfonate, Alkylsulfate und Alkylpolyglycolethersulfate offenbart. In EP 280 143 sind Kombinationen aus Alkylglycosiden und Di-alkylsulfosuccinaten beschrieben, die sich durch eine hohe Schaumstabilität unter Fettbelastung auszeichnen.

Es wurde nun gefunden, daß durch Kombination von Alkylglycosiden auch mit relativ schwachschäumenden Aniontensiden sehr gut schäumende wäßrige Tensidzubereitungen erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung sind schäumende wäßrige Tensidzubereitungen mit einem Gehalt an Alkylglycosiden und anionischen Co-Tensiden, die eine Kombination aus (A) einem Alkylglycosid der Formel $R^1(G)_x$, in der R^1 eine lineare Alkylgruppe mit 8 - 22 C-Atomen und $(G)_x$ einen Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x = 1 - 4 ist und (B) wenigstens einem anionischen Co-Tensid aus der Gruppe der Ölsäuresulfonate (B1), der C_{16}-C_{22}-Alkyl- oder Alkyl-polyoxyethyl-hydroxysulfonate (B2) oder der Hydroxymischether-sulfate (B3) der allgemeinen Formel R^2-CH-(OSO_3M)-CHR^3-$(OC_nH_{2n})_x$-OR^4 enthalten, worin R^2 und R^3 Wasserstoff oder lineare Alkylgruppen mit 1 - 16 C-Atomen sind, aber gemeinsam (R^2 + R^3) wenigstens 6 C-Atome haben, R^4 eine gesättigte Alkylgruppe mit 1 - 22 C-Atomen, M ein Alkali-, Ammonium, Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumion mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe oder ein Magnesiumion ist, n = 2 oder 3 und x = 0 oder 1 - 12 ist.

Alkylglycoside sind seit langem bekannte oberflächenaktive Stoffe, die aus Zuckern und aliphatischen, primären Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen unter Acetalisierung zugänglich sind. Als Zuckerkomponenten (Glycosen) kommen bevorzugt Glucose, daneben aber auch Fructose, Mammose, Galactose, Talose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose, Ribose und Gemische davon infrage.

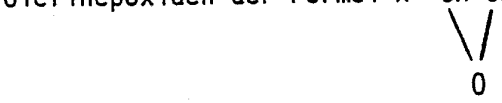
Bevorzugt wegen der leichten Zugänglichkeit und der guten Anwendungseigenschaften sind die Acetalisierungsprodukte der Glucose mit Fettalkoholen, die z. B. aus natürlichen Fetten und Ölen nach bekannten Verfahren erhältlich sind, insbesondere mit linearen,

primären, gesättigten und ungesättigten Alkoholen mit 8 - 22 C-Atomen. Alkylglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US-A-3,839,318, US-A-3,707,535, US-A-3,547,828, DE-A- 19 43 689, DE-A-20 36 472, DE-A-30 01 064 sowie EP-A-77 167 bekannt. Bezüglich des Glycosidrestes $(G)_x$ gilt, daß sowohl Monoglycoside (x = 1), bei denen ein Zuckerrest glycosidisch mit dem Fettalkohol verbunden ist als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad x von 2 - 4 geeignet sind. In der Regel liegen Gemische von Mono- und Oligoglycosiden vor. Bevorzugt geeignet sind Alkylglycoside R^1-$(G)_x$, in welchen R^1 eine Alkylgruppe mit 12 - 16 C-Atomen und $(G)_x$ der Rest eines Gemisches von Glucosid- und Oligoglucosid mit einem mittleren Oligomerisationsgrad von 1 - 15 ist.

Ölsäuresulfonate (B1) werden durch Umsetzung von technischen Ölsäure-Fraktionen mit gasförmigen Schwefeltrioxid, z. B. nach dem in GB-C-1 278 421 beschriebenen Verfahren hergestellt. Ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Sulfonierung technischer Ölsäure wird in der deutschen Patentanmeldung P 29 36 344 beschrieben. Die Sulfonate werden durch Neutralisation mit wäßrigen Basen in die Alkali-, Ammonium-, Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumsalze oder in das Magnesiumsalz überführt.

C_{12}-C_{22}-Alkyl- und Alkyl-polyoxyethyl-hydroxysulfonate (B2) werden nach DE 37 25 030 A1 aus technischem Oleylalkohol oder aus ungesättigten Fettalkoholfraktionen, die überwiegend aus Oleyl-, Palmitoleyl, Linoleyl-, Gadoleyl- und/oder Erucylalkohol bestehen oder deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten durch Veresterung mit C_2-C_5-Carbonsäuren und Sulfonierung mit Schwefeltrioxid hergestellt. Ein anderes Verfahren zur Herstellung wird in DE 33 31 513 angegeben. Danach werden Niedrigalkylether von Oleylalkohol oder ungesättigten C_{16}-C_{22}-Fettalkoholfraktionen oder von deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten mit Schwefeltrioxid sulfoniert. Die Sulfonierungsprodukte werden durch Neutralisation mit wäßrigen Basen, z. B. mit Alkalihydroxid, in die Salze überführt.

Hydroxymischethersulfate (B3) der allgemeinen Formel R^2-CH(OSO_3M)-CHR^3-(OC_n H_{2n})$_x$-OR^4 werden nach einem in der deutschen Patentanmeldung DE 37 23 354 A1 angegebenen Verfahren durch Umsetzung von Olefinepoxiden der Formel



mit Alkoxylaten der Formel R^4-O-(C_n $H_{2n}O$)$_x$-H, wobei R2, R^3, R^4, n und x die vorher angegebene Bedeutung haben, zu Hydroxyalkylpolyglycolethern der Formel R^2-CH(OH)-CHR^3-(OC_n H_{2n})$_x$-OR^4 und Sulfatierung dieser Verbinungen mit z. B. Chlorsulfonsäure oder gasförmigen Schwefeltrioxid hergestellt. Die erhaltenen Schwefelsäurehalbester werden mit wäßrigen Basen, z. B. mit wäßrigen Lösungen von Alkalihydroxiden, Ammoniak, Mono-, Di- oder Trialkanolaminen mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe, neutralisiert und auf diese Weise in die Salze überführt.

Die genannten Co-Tenside (B) sind relativ schwach schäumende oberflächenaktive Substanzen. Trotzdem weisen Mischungen mit Alkylglycosiden ein befriedigendes. Schäumverhalten auf, welches das Schäumvermögen der einzelnen Komponenten übersteigt.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Tensidzubereitungen, in welchen die Alkylglycoside (A) und das anionische Co-Tensid (B) in einem Mengenverhältnis von (A) : (B) = 1 : 9 bis 9 : 1 und in einer Gesamtkonzentration von (A) + (B) = 1 bis 50 Gew.-% enthalten sind. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Tensidzubereitungen in welchen die Kombination aus Alkylglycosid und Co-Tensid in einer Gesamtmenge (A + B) von 1 - 20 Gew.-% enthalten ist. Das Co-Tensid (B) ist bevorzugt in Form eines Alkalisalzes oder eines Magnesiumsalzes enthalten. Unter den Alkalisalzen sind die Natriumsalze besonders zu empfehlen. Von den genannten Co-Tensiden zeigen das

Ölsäuresulfonat (B1) den deutlichsten synergistischen Effekt in den erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen.

Die schäumenden Tensidzubereitungen der vorliegenden Erfindung eignen sich für zahlreiche Anwendungen in der Technik und im Haushalt, wo es neben guten Wasch- und Netzeigenschaften auf hohe Schaumleistung und gute Schaumstabilität ankommt, z. B. als Feinwaschmittel, manuelles Geschirrspülmittel, als flüssiges Körperreinigungsmittel, Schaum- und Duschbadzubereitung, Haarshampoo, als Textil- und Teppichschaumreiniger, zur Aufschäumung von Gips- und Zement-Formkörpern, zur Aufschäumung von Latex-Dispersionen, zur Erzeugung von Schäumen zur Brandbekämpfung, zur Staubbindung, zur Bohrlochbehandlung, zur Schaumflotation und anderen technischen Schäumen.

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen jedoch zur Herstellung flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere für die Körperreinigung.

Es ist klar, daß die erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen weitere Komponenten enthalten können, um sie für die vorgenannten Anwendungen zu optimieren. So können z. B. Zubereitungen für die Körperreinigung weitere, rückfettende, hautweichmachende oder haarpflegende Zusätze sowie Duftstoffe enthalten. In Zusammensetzungen mit niedrigem Gesamt-Tensidgehalt fehlt oft die für eine bequeme Anwendung und Verteilung der Produkte auf der Haut oder dem Haar erforderliche Viskosität. Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Zubereitungen bereits durch den Gehalt an Alkylglycosid eine merklich höhere Viskosität aufweisen. Diese läßt sich dann durch Zusatz von wasserlöslichen Salzen, z. B. von Chloriden oder Sulfaten des Natriums, Kaliums oder Magnesiums noch weiter anheben. Diese Eigenschaft ist bei den genannten Co-Tensiden selbst nicht

ausgeprägt, so daß auch diese Steigerung der Verdickbarkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Co-Tenside (B) durch Kombination mit Alkylglycoside (A) zu den unerwarteten vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Tensidzubereitungen gehört.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ich hierauf zu beschränken:

Beispiele

1. Schäumverhalten erfindungsgemäßer Tensidzubereitungen:

1.1 Meßmethode: Schlagschaumbestimmung

Analog zur Schlagschaum-Bestimmungsmethode nach DIN 53902 wurde eine Schaumbestimmung durchgeführt. Dabei wurden in einem 1 l Meßzylinder 340 ml einer 2%igen Tensidlösung (2 Gew.% Aktivsubstanz in Leitungswasser von 18 °d.H bei 20 °C) durch 10 Hübe von ca. 13 cm Hublänge mit einer Lochplatte mit 1 mm-Bohrungen bei einer Hubfrequenz von 50 pro Minute aufgeschäumt. Die Schaummenge wurde als relative Schaummenge im Vergleich zu einer bei jeder Versuchsreihe mitverschäumten, stark schäumenden Standardlösung angegeben. Die Standardlösung ist eine 2 %ige Lösung eines Tensidgemisches, enthaltend 1,25 Gew.% eines Fettalkohol $C_{12/14}$-diglycolethersulfat, Na-Salzes, 0,35 Gew.% eines Kokosacylaminopropyl-dimethyl-glycinats und 0,4 Gew.-% Laurinsäurediethanolamid. Die Schaummenge dieses Tensidgemisches betrug, nach 1 Minute Standzeit 235 ml, nach 3 Minuten Standzeit 205 ml und nach 5 Minuten Standzeit 185 ml. Diese Schaummengen wurden = 100 % gesetzt und die Schaummengen der Testgemische in % dieser Werte angegeben.

1.2 Prüfsubstanzen

(APG) Alkyl ($C_{12/14}$)-oligoglucosid, mittlerer Oligomerisationsgrad : 1,4

(OSSN) Öläuresulfonat-di-Natriumsalz (hergestellt nach DE 39 26 344 A1 aus techn. Ölsäure aus Olivenöl)

(OPHS) Oleyl-Polyoxyethyl(10 EO)-Hydroxysulfonat, Na-Salze (gemäß DE 37 25 030), Beispiel 4.2

(HMES) Hydroxymischethersulfat, Na-Salz (gemäß DE 37 23 354) der Formel $C_{10}H_{21}$-CH(OSO_3Na)-CH_2-(O CH_2-CH_2)$_4$-OC_8H_{17}

Alle Prüfsubstanzen wurden in Wasser gelöst und auf einen Tensidgehalt von 2 Gew% eingestellt. Zur Messung des Schäumverhaltens wurden die Prüfsubstanz-Lösungen in dem in der Tabelle angegebenen Mischungsverhältnis gemischt.

APG	100	80	60		80	60		80	60	
OSSN		20	40	100						
OPHS					20	40	100			
HMES								20	40	100
Schaum in %										
nach 1 Minute	50	86	91	5	91	86	74	67	90	95
nach 3 Minuten	50	85	90	6	90	83	70	60	85	90
nach 5 Minuten	56	72	94	6	87	83	72	67	94	83

Patentansprüche

1. Schäumende wäßrige Tensidzubereitungen mit einem Gehalt an Alkylglycosiden und anionischen Co-Tensiden, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus
(A) einem Alkylglycosid der Formel R^1-(G)x in der R^1 eine lineare Alkylgrupe mit 8 - 22 C-Atomen und $(G)_x$ ein Glycosid- oder Oligoglycosidrest mit einem Oligomerisationsgrad x = 1 - 4 ist mit
(B) wenigstens einem anionische Co-Tensid aus der Gruppe der
   - Ölsäuresulfonate (B1), der
   - C_{16}-C_{22}-Alkyl- oder Alkyl-Polyoxyethyl-Hydroxysulfonate (B2) oder der
   - Hydroxymischether-sulfate (B3) der allgemeinen Formel R^2-CH(OSO_3M)-CHR^3-$(OC_nH_{2n})_x$-OR^4, worin, R^2 und R^3 Wasserstoff oder lineare Alkylgruppen mit 1 - 16 C-Atomen sind, aber gemeinsam (R^2 + R^3) wenigstens 6 C-Atome haben, R^4 eine gesättigte Alkylgruppe mit 1 - 22 C-Atomen, M ein Alkali-, Ammonium, Mono-, Di- oder Trialkanolammoniumion mit 2 - 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe oder ein Magnesiumion ist, n = 2 oder 3 und x = 0 oder 1 - 12 ist,

enthalten.

2. Tensidzubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylglycoside (A) und die anionischen Co-Tenside (B) in einem Mengenverhältnis von (A) : (B) = 1 : 9 bis 9 : 1 und in einer Gesamt-Menge von (A) + (B) = 1 - 50 Gew.-% enthalten sind.

3. Tensidzubereitungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kombination aus Alkylglycosid (A) und Co-Tensid (B) in einer Gesamtmenge von 1 - 20 Gew.% enthalten ist.

4. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Alkylglycosid (A) R^1 eine Alkylgruppe mit 12 - 16 C-Atomen und $(G)_x$ der Rest eines Glucosid- und Oligoglucosid-Gemisches mit einem mittleren Oligomerisationsgrad von 1 - 1,5 ist.

5. Tensidzubereitungen nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Co-Tensid (B) in Form eines Alkalisalzes oder Magnesiumsalzes enthalten ist.

6. Tensidzubereitung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Tensid (B) ein Ölsäuresulfonat (B1) enthalten ist.

7. Verwendung von schäumenden Tensidzubereitungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung flüssiger Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere für die Körperreinigung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00401

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[5] C 11 D 1/83, C 11 D 1/66

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[5]	C 11 D

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
P,X,L	EP, A, 0370312 (HENKEL KgaA) 30 May 1990, see the whole document	1-8
A	EP, A, 0301414 (HENKEL KgaA) 1 February 1989, see the whole document & DE, A, 3725030 (HENKEL KgaA) (cited in the application)	1,5,8
A	DE, A, 3331513 (HENKEL KgaA) 21 March 1985, see the whole document (cited in the application)	1,5,8

* Special categories of cited documents: [10]

"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

"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

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
26 April 1991 (26.04.91)	10 June 1991 (10.06.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9100401
SA 45087

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 04/06/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0370312	30-05-90	DE-A- 3838808	23-05-90
		WO-A- 9005772	31-05-90
EP-A- 0301414	01-02-89	DE-A- 3725030	09-02-89
		JP-A- 1050853	27-02-89
		US-A- 4865774	12-09-89
DE-A- 3331513	21-03-85	EP-A,B 0137983	24-04-85
		JP-A- 60072852	24-04-85
		US-A- 4792419	20-12-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00401

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.Cl.[5] C 11 D 1/83, C 11 D 1/66

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 11 D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
P,X, L	EP, A, 0370312 (HENKEL KgaA) 30. Mai 1990 siehe das ganze Dokument	1-8
A	EP, A, 0301414 (HENKEL KgaA) 1. Februar 1989 siehe das ganze Dokument & DE, A, 3725030 (HENKEL KgaA) in der Anmeldung erwähnt	1,5,8
A	DE, A, 3331513 (HENKEL KgaA) 21. März 1985 siehe das ganze Dokument in der Anmeldung erwähnt	1,5,8

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"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 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

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
26. April 1991	10. 06. 91
Internationale Recherchenbehörde: Europäisches Patentamt	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten: Danielle van der Haas

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100401
SA 45087

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 04/06/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0370312	30-05-90	DE-A-	3838808	23-05-90
		WO-A-	9005772	31-05-90
EP-A- 0301414	01-02-89	DE-A-	3725030	09-02-89
		JP-A-	1050853	27-02-89
		US-A-	4865774	12-09-89
DE-A- 3331513	21-03-85	EP-A,B	0137983	24-04-85
		JP-A-	60072852	24-04-85
		US-A-	4792419	20-12-88

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82