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 :
C07H 15/04, C11D 1/62

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/29183

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. November 1995 (02.11.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01318

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 1995 (11.04.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 13 686.2 20. April 1994 (20.04.94) 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)*: WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 12, D-42697 Solingen (DE). KAHRE, Jörg [DE/DE]; Grazer Strasse 48, D-40789 Monheim (DE). HENSEN, Hermann [DE/DE]; Rathmacherweg 13, D-42781 Haan (DE). TESMANN, Holger [DE/DE]; Under den Linden 23, D-41363 Jüchen (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: CATIONIC SUGAR TENSIDES

(54) Bezeichnung: KATIONISCHE ZUCKERTENSIDE

(57) Abstract

The proposal is for novel sugar tensides obtained by reacting alkyl and/or alkenyl oliglucosides a) with quaternary chlorine compounds or quaternary epoxides or b) with firstly halogen compounds and then amines. The cationic sugar tensides are suitable for producing a plurality of surface-active products.

(57) Zusammenfassung

Es werden neue kationische Zuckertenside vorgeschlagen, die man erhält, indem man Alkyl- und/oder Alkenyloliglucoside a) mit quaternierten Chlorverbindungen oder quaternierten Epoxiden oder b) zunächst mit Halogenverbindungen und anschließend Aminen umsetzt. Die kationischen Zuckertenside eignen sich für die Herstellung einer Vielzahl von oberflächenaktiven Produkten.

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

Kationische Zuckertenside

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft kationische Zuckertenside erhältlich durch Umsetzung von Alkyl- und/oder Alkenyloliglucosiden mit quaternierten Halogenverbindungen bzw. quaternierten Epoxidverbindungen oder durch Umsetzung der Glucoside mit Halogenverbindungen und Aminen, Verfahren zur Herstellung der Kationtenside, oberflächenaktive Mittel, die die genannten kationischen Zuckertenside enthalten sowie deren Verwendung zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

Stand der Technik

Kationische Tenside vom Typ der Tetraalkylammoniumsalze stellen in Abhängigkeit ihres Substitutionsmusters wichtige Bestandteile von so unterschiedlichen Produkten wie Weichspülmitteln, Haarpflegemitteln, Antistatika und Sanitärreinigern dar.

Ein wesentlicher Nachteil dieser Produkte besteht jedoch darin, daß sie nicht ohne weiteres zu stabilen Dispersionen hohen Feststoffgehaltes und niedriger Viskosität verarbeiten

werden können [C.R. CESIO Welttensidkongress, Paris, Bd.II, 76 (1984)]. Mit dem Einsatz typischer Tetraalkylammoniumsalze, wie beispielsweise dem Dimethyldistearylammoniumchlorid, sind somit hohe Kosten für Abfüllung, Lagerung und Transport der verdünnten wäßrigen Zubereitungen verbunden. Es besteht demnach ein dringendes Bedürfnis diesem Problem Abhilfe zu verschaffen.

Ein weiterer Nachteil kationischer Tenside besteht darin, daß die Frage ihrer biologische Abbaubarkeit umstritten ist. Üblicherweise geht die Fachwelt davon aus, daß Kationtenside von Mikroorganismen in einer Kläranlage nur zu einem geringen Teil abgebaut und weitgehend über eine Salzbildung mit Aniontensiden ausgefällt werden [vgl. Tens.Deterg. 25, 134 (1988)]. Auch aus dieser Richtung besteht Bedarf an der Entwicklung von kationischen Tensiden mit verbesserter ökologischer Verträglichkeit.

In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, neue kationische Tenside zur Verfügung zu stellen, die in der einen oder anderen Hinsicht Verbesserungen des Stands der Technik darstellen. In diesem Zusammenhang sei beispielsweise auf die sogenannten "Esterquats", kationische Tenside auf Basis von Aminoalkoholen und Fettsäuren verwiesen [vgl. O.Ponsati in C.R. CED-Kongress, Barcelona, 1992, S.167, R.Puchta in Tes.Surf.Deterg., 30, 186 (1993) oder M.Brock in Tens. Surf.Deterg. 30, 394 (1993).

Auch kationische Zuckertenside sind aus dem Stand der Technik bekannt. So wird in der US-Patentschrift US 3931148 (BASF) vorgeschlagen, Glucose oder Stärke in Gegenwart von Schwefel-

säure mit 0,5 bis 1,2 Mol 3-Chlor-1,2-propandiol umzusetzen, die freigesetzte Salzsäure zu neutralisieren und das Glucosid anschließend mit einem Amin zu kondensieren. Die anwendungstechnischen Eigenschaften dieser Produkte waren jedoch unbefriedigend.

In der **US 4719272** (National Starch) werden kationische Tenside beschrieben, zu deren Herstellung man Glycidyl-, Halohydrin- oder Haloalkylglykoside mit ungesättigten Aminen bzw. Amidoaminen wie beispielsweise N,N-dimethylaminopropylmethacrylamid umsetzt.

Gegenstand der **WO 90/15809** (Henkel Corp.) ist die Acetalisierung kationischer Stärke. In der **EP-A1 0434646** (Union Carbide) sowie einem korrespondierenden Aufsatz von S.Polovsky in **Cosm. Toil. 106, 59 (1991)** werden alkylenoxidhaltige QAV auf Basis von Alkylpolyglucosiden und deren Einsatz in Reinigungsmitteln beschrieben.

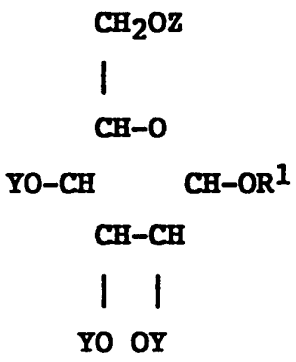
Schließlich wird in einer Übersichtsarbeit von T.Böcker und J.Thiem in **Tens.Surf.Det. 26, 324 (1989)** unter der Überschrift "Synthese und Eigenschaften von Kohlenhydrattensiden" über die mehrstufige Umsetzung von Dodecyl-ß-D-glucopyranosid mit sekundären Aminen berichtet.

Diese Produkte des Stands der Technik weisen zudem den Nachteil auf, daß sie den anwendungstechnischen Anforderungen nicht genügen und/oder nur mit hohem technischen Aufwand erhalten werden können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue biologisch abbaubare quartäre Ammoniumverbindungen auf Basis von Alkylglykosiden zur Verfügung zu stellen, die sich durch vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften auszeichnen, in eine Vielzahl von unterschiedlichen Rezepturen eingesetzt werden können und dabei mit vergleichsweise geringem Aufwand und guten Ausbeuten herstellbar sind.

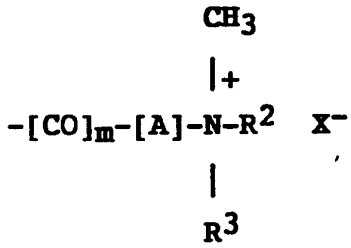
Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind kationische Zuckertenside der Formel (I)



(I)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, Y für Wasserstoff oder Z und Z für eine Gruppe der Formel (II) steht,



(II)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, A gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, m 0 oder 1 und X Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat bedeuten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen kationischen Zuckertenside ausgezeichnete Detergenseigenschaften und eine verbesserte biologische Abbaubarkeit aufweisen. Die Erfindung schließt beispielsweise die Erkenntnis ein, daß sich mit Hilfe der neuen Kationtenside stabile Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt und zufriedenstellend niedriger Viskosität erhalten lassen.

Herstellverfahren

Die Einführung einer quartären Ammoniumgruppe in den Grundkörper der an sich bekannten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside kann auf verschiedenen Wegen erfolgen:

1) Umsetzung eines Glykosids mit einer halogenierten quartären Ammoniumverbindung im Sinne einer Williamson'schen Ethersynthese;

2) Umsetzung eines Glykosids mit einem quaternierten Epoxid unter Öffnung des Oxiranrings;

3) Umsetzung eines Glykosids mit einer Dihalogenverbindung zu einem Glykosid-alkylhalogenidether und Weiterreaktion mit einem tertiären Amin;

4) Umsetzung eines Glykosids mit einer Dihalogenverbindung zu einem Glykosid-alkylhalogenidether, Weiterreaktion mit Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin und abschließende Quaternierung;

5) Umsetzung eines Glykosids mit einer Halogencarbonsäure, einem Halogencarbonsäurehalogenid, einem Halogencarbonsäureanhydrid oder Halogencarbonsäureester zu einem Glykosid-alkylhalogenidester und Weiterreaktion mit einem tertiären Amin.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside, die im Sinne der erfindungsgemäßen Verfahren als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können und der Formel (II) folgen,

$$R^1O-[G]_p \qquad (II)$$

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/

oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die weiteren Ausführungen konzentrieren sich im folgenden auf diese bevorzugten Einsatzstoffe, ohne sich jedoch darauf zu beschränken. Zur weiteren Vereinfachung sollen die Herstellverfahren an Hand der Monoglucoside erläutert werden, wobei das Vorhandensein von Oligoglucosiden jedoch vorausgesetzt wird.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8-C_{10} (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der

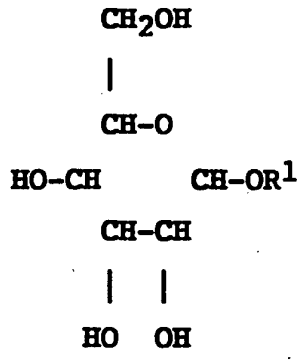
destillativen Auftrennung von technischem C_8-C_{18}-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12}-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_{9/11}$-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung können die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside auch als technische Gemische mit den korrespondierenden Fettalkoholen eingesetzt werden, die als Vorstufen bei ihrer großtechnischen Synthese anfallen.

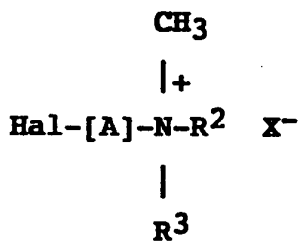
Verfahren 1:

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, mit einer Halogenverbindung der Formel (V) umsetzt,



(V)

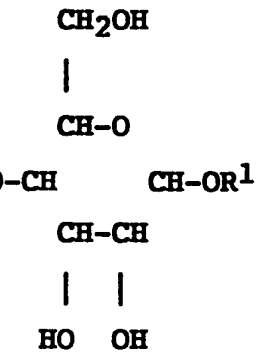
in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl- und/ oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, A für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Hal für Chlor oder Brom und X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Typische Beispiele für geeignete Halogenverbindungen sind 3-Chlor- und 3-Brom-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid, die unter der Bezeichnung "QUAB(R)" von der Degussa AG vertrieben werden. Die Umsetzung zwischen Glucosid und Halogenverbindung erfolgt in Gegenwart starker Basen wie beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat oder Kalium-tert.butylat, die sowohl in fester Form als auch als

konzentrierte wäßrige Lösung eingesetzt werden können. Die Umsetzung erfolgt typischerweise bei milderen Temperaturen von 30 bis 50°C. Die Reaktionspartner Glucosid und Halogenverbindung werden üblicherweise in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt, wobei mit Hilfe der Base ein pH-Wert im Bereich von 8 bis 11 eingestellt wird.

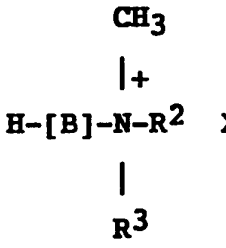
Verfahren 2:

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, mit einer Epoxidverbindung der Formel (VI) umsetzt,



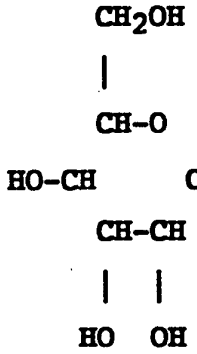
(VI)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, B für Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Epoxidfunktion und X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

Typische Beispiele für für geeingnete Epoxidverbindungen sind 2,3-Epoxypropyl- und 2,3-Epoxybutyltrimethylammoniumchlorid, die ebenfalls unter der Bezeichnung "QUAB(R)" von der Degussa AG vertrieben werden. Die Umsetzung zwischen den beiden Reaktionspartner erfolgt im Sinne eines nucleophilen Angriffs der primären Hydroxylgruppe des Glucosids auf das Epoxid und führt zu einer Ringöffnung. Vorzugsweise wird die Umsetzung in Gegenwart von Basen wie beispielsweise Natriummethylat bei Tenperaturen im Bereich von 50 bis 90°C durchgeführt.

Verfahren 3:

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),

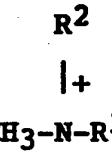


(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

a) mit einem aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 Halogengruppen umsetzt, und

b) den resultierenden Ether anschließend mit einem tertiären Amin der Formel (VII) kondensiert,



(VII)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

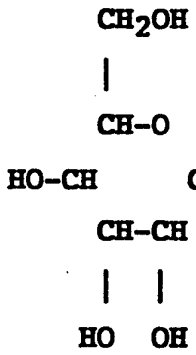
Bei diesem zweistufigen Verfahren findet zunächst eine weitgehend selektive Reaktion zwischen der primären Hydroxylgruppe des Glucosids und einem Halogenid der Dihalogenverbindung statt. Typische Beispiele für geeignete Dihalogenverbindungen sind 1,4-Dichlorbutan, 1,4-Dibrombutan, 1,6-Dichlorhexan oder 1,8-Dichloroctan. Zur Erhöhung der Ausbeute an Glucosid-monoalkylhalogenidethern können auch gemischte Dihalogenverbin-

dungen wie beispielsweise 1-Brom-2-chlorethan eingesetzt werden; von Vorteil ist ferner die Verwendung von Tosylat als Abgangsgruppe. Der Substitutionsgrad wird durch das Einsatzverhältnis Glucosid zu Dihalogenverbindung bestimmt, das vorzugsweise 2 : 1 bis 1 : 2 beträgt. Die Veretherung erfolgt wie bei Verfahren 1 geschildert wiederum in Gegenwart starker Basen. Es gelten die dort genannten Verfahrenbedingungen.

Im zweiten Schritt erfolgt dann die Umsetzung des Glucosidalkylhalogenidethers mit einem tertiären Amin. Hierfür kommen beispielsweise Trimethylamin, Diethylmethylamin, Decyldimethylamin, Dodecyldimethylamin, Hexadecyldimethylamin und Octadecyldiemthylamin in Frage. Üblicherweise werden Ether und Amin im molaren Verhältnis von angenähert 0,9 : 1 bis 1 : 1,2 eingesetzt und die Kondensation bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 70°C durchgeführt. Da die Viskosität stark ansteigen kann, empfiehlt es sich, die Reaktionsmischung portionsweise mit Wasser zu verdünnen.

Verfahren 4:

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),

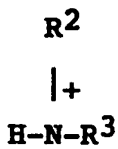


(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

a) mit einem aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 Halogengruppen umsetzt,

b) den resultierenden Ether anschließend mit Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin der Formel (VIII) kondensiert,



(VIII)

in der R^2 für Wasserstoff oder einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und

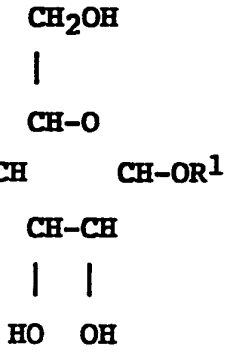
c) die Aminverbindung in an sich bekannter Weise mit Methylhalogeniden oder Dimethylsulfat quaterniert.

Verfahren 4 unterscheidet sich von Verfahren 3 durch die Maßgabe, daß anstelle der tertiären Amine Ammoniak, primäre

oder sekundäre Amine eingesetzt werden können. Typische Beispiele sind Dimethylamin, Diethylamin, Hexadecylamin oder Octadecylamin. In diesem Fall ist es erforderlich, das bei der Kondensation gebildete tertiäre Amin abschließend in an sich bekannter Weise z.B. mit Dimethylsulfat oder Methylchlorid zu alkylieren, um die gewünschte quartäre Ammoniumgruppe zu erhalten.

Verfahren 5:

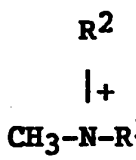
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

a) mit einer Halogencarbonsäure, einem Halogencarbonsäurehalogenid, einem Halogencarbonsäureanhydrid oder einem Halogencarbonsäureester umsetzt, und
b) den resultierenden Ester anschließend mit einem tertiären Amin der Formel (VII) kondensiert,



(VII)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Verfahren 5 unterscheidet sich von Verfahren 3 dadurch, daß als Zwischenstufe anstelle des Ethers ein Ester gebildet und dieser anschließend mit einem tertiären Amin kondensiert wird. Zur Herstellung der Glucosid-alkylhalogenidester können die Glucoside mit halogenierten Säuren, halogenierten Säurechloriden, halogenierten Säureanhydriden oder halogenierten Estern umgesetzt werden. Typische Beispiele sind Chloressigsäure, Chloressigsäureanhydrid oder Chloressigsäuremethylester. Das Einsatzverhältnis von Glucosid und Halogenverbindung beträgt üblicherweise angenähert 1 : 0,9 bis 1 : 1,2. Die Reaktion gelingt ohne Anwesenheit eines Katalysators bei Tenperaturen im Bereich von 50 bis 120°C. Für die nachfolgende Kondensation mit dem Amin wird daher eine Base als Katalysator benötigt. Der Einsatz von tertiären Aminen ist bei dieser Verfahrensvariante bevorzugt, da primäre und sekundäre Amine zur Rückspaltung der Ester neigen.

Detergensgemische

Die kationischen Zuckertenside können alleine oder aber auch in Abmischung mit weiteren anionischen, nichtionischen, kationeischen und/oder amphoteren bzw. zwitterionischen Tensiden eingesetzt werden.

Typische Beispiele für **anionische Tenside** sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α-Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid-(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Acyllactylate, Alkyloligoglucosidsulfate und Alkyl(ether)-phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Typische Beispiele für **nichtionische Tenside** sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolygylcolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester und Polysorbate. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können sie eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeengte Homologenverteilung aufweisen.

Typische Beispiele für **kationische Tenside** sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze.

Typische Beispiele für **amphotere bzw. zwitterionische Tenside** sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine.

Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise **J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S.54-124** oder **J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralölladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S.123-217** verwiesen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen kationischen Zuckertenside weisen ausgezeichnete Tensideigenschaften auf, sind leicht in kaltem Wasser löslich bzw. dispergierbar und zeichnen sich durch eine gute ökotoxikologische Verträglichkeit aus. Die Tenside verleihen Textilien und Fasern einen angenehmen Weichgriff und stellen deren antistatische Ausrüstung sicher. Sie wirken schaumstabilisierend, verbessern die Naß- und Trockenkämmbarkeit von Haaren und wirken mikrobistatisch.

Oberflächenaktive Mittel

Weitere Gegenstände der Erfindung betreffen daher oberflächenaktive Mittel, die einen Gehalt dieser Detergensgemische aufweisen und die im folgenden näher derfiniert werden:

- **Pulverförmige Universalwaschmittel**, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Flüssige Universalwaschmittel**, enthaltend 10 bis 70 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Flüssige Feinwaschmittel**, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Handgeschirrspülmittel**, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Klarspüler**, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Flüssige Reinigungs- und Desinfektionsmittel**, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Haarshampoos**, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Haarspülungen**, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Schaumbäder**, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

- **Flotationshilfsmittel**, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Hilfs- und Zusatzstoffe:

Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemittel auf Basis der erfindungsgemäßen Zuckertenside können als Hilfs- und Zusatzstoffe beispielsweise Builder, Salze, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Lösungsvermittler und Enzyme enthalten.

Übliche **Builder** sind Natriumaluminiumsilicate (Zeolithe), Phosphate, Phosphonate, Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriacetat, Citronensäure und/oder Polycarboxylate. Als **Salze** bzw. Stellmittel kommen beispielsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat oder Natriumsilicat (Wasserglas) in Betracht. Als typische Einzelbeispiele für weitere Zusatzstoffe sind Natriumborat, Stärke, Saccharose, Polydextrose, TAED, Stilbenverbindungen, Methylcellulose, Toluolsulfonat, Cumolsulfonat, langkettige Seifen, Silicone, Mischether, Lipasen und Proteasen zu nennen.

Hautpflegemittel, wie Cremes, Lotionen und dergleichen, weisen in der Regel - neben den bereits genannten Tensiden - einen Gehalt an Ölkörpern, Emulgatoren, Fetten und Wachsen, Stabilisatoren sowie ebenfalls Überfettungsmitteln, Verdikkungsmitteln, biogenen Wirk- stoffen, Filmbildnern, Konservierungsmitteln, Farb- und Duftstoffen auf.

Haarpflegemittel, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder und dergleichen, können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe - neben den bereits genannten Tensiden - Emulgatoren, Überfettungsmittel, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Konservierungsmittel, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als **Ölkörper** kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6-C_{20}-Fettsäuren mit linearen C_6- C_{20}-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6-C_{13}-Carbonsäuren mit linearen C_{16}-C_{18}-Fettalkoholen, Ester von linearen C_{10}-C_{18}-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit zweiwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6-C_{10}-Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate und/oder Dialkylether in Betracht.

Als **Emulgatoren** kommen sowohl bekannte W/O- als auch O/W-Emulgatoren wie beispielsweise gehärtetes und ethoxyliertes Ricinusöl, Polyglycerinfettsäureester oder Polyglycerinpolyricinoleate in Frage.

Typische Beispiele für **Fette** sind Glyceride, als **Wachse** kommen u.a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol in Frage.

Als **Stabilisatoren** können Metallsalze von Fettsäuren wie z.B. Magnesium-, Aluminium und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise polyethoxylierte Lanolinderivate, Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise Fettalkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinyl-acetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure.

Als **Perlglanzmittel** kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanzgehalt") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d.h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Ein letzter Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Zuckertenside zur Herstellung oberflächenaktiver Mittel wie beispielsweise Wasch-, Spül-, Reinigungs-, Avivage und Flotationshilfsmittel sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Beispiele

I. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1:

Umsetzung von Dodecylglucosid mit 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (Tensid A)

380 g (1 mol) Dodecylglucosid (DP = 1,3) wurden in 380 g Wasser gelöst und bei 20°C mit 315 g (1 mol) 3-Chlor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (QUAB(R) 188, Degussa AG, Hanau/FRG) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 40°C erhitzt und solange mit wäßriger 50 Gew-%iger Natriumhydroxidlösung versetzt, bis sich ein konstanter pH-Wert von 9,5 einstellte. Anschließend wurde die Mischung für 46 h bei 40°C gerührt und anschließend 2 h auf 90°C erhitzt. Es wurden 1150 g kationisches Zuckertensid in Form einer 54 Gew.-%igen hellfarbigen Produktpaste erhalten. Der Anteil an nichtumgesetzten Glucosid betrug 8 Gew.-%, entsprechend einem Umsatz von 75 % der Theorie.

Beispiel 2:

Umsetzung von $C_{16/18}$-Alkylglucosid mit 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (Tensid B).

1450 g (1 mol) $C_{16/18}$-Alkylglucosid (31 Gew.-%ige Lösung in $C_{16/18}$-Fettalkohol, Emulgade(R) PL1618, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) wurden auf 70°C erhitzt und mit 4 g Natriummethylat (30 Gew.-%ig in Methanol) versetzt. Zur Abtrennung des Methanols wurde ein Vakuum von 8 bis 10 mbar angelegt. Anschließend wurde zu der Mischung bei Normaldruck 216 g (1 mol) 2,3-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid (70 Gew.-%ig in Wasser, QUAB(R) 151, Degussa AG, Hanau/FRG) zugetropft und weitere 48 h bei 70°C gerührt. Es wurden 1667 g kationisches Zuckertensid in Form einer hellfarbigen wachsartigen Masse erhalten, die noch 7 Gew.-% nichtumgesetztes Glucosid enthielt. Der Umsatz betrug bezogen auf das Glucosid 73 % der Theorie, bezogen auf das Epoxid war er quantitativ.

Beispiel 3:

Umsetzung von Hexadecylglucosid mit 1,4-Dichlorbutan und Hexadecyldimethylamin (Tensid C).

a) 440 g (1 mol) Hexadecylglucosid (DP = 1,4) wurden bei 80°C in 635 g (5 mol) 1,4-Dichlorbutan gelöst und mit 56 g (1 mol) Kaliumhydroxid-Plätchen versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 7 h bei 100°C gerührt, filtriert, das Filtrat mit 100 ml Wasser unterschichtet, geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und das überschüssige 1,4-Dichlorbutan bei einem verminderten Druck von 1 mbar abdestilliert. Es wurden 528 g eines chlorierten Ethers erhalten, der einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von 0,98 und einen Restglucosidgehalt von 21 Gew.-% aufwies.

b) Der Chlorether aus 3a) wurde in 350 g Wasser gelöst und mit 300 g (1,1 mol) Hexadecyldimethylamin versetzt. Die Emulsion wurde 48 h bei 50°C gerührt und zum Ausgleich der ansteigenden Viskosität mit 805 g Wasser verdünnt. Anschließend wurde die resultierende Paste mit 50 Gew.-%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 12 eingestellt und durch Dampfstripping in einem Dünnschichtverdampfer bei einer Temperatur von 70°C und leicht vermindertem Druck gereinigt.

Es wurden 1900 g einer gelbgefärbten Paste mit einem Feststoffgehalt von 39 Gew.-% erhalten.

Beispiel 4:

Umsetzung von Hexadecylglucosid mit Chloressigsäureanhydrid und Hexadecyldimethylamin (Tensid D).

a) 440 g (1 mol) Hexadecylglucosid (DP = 1,4) wurden in 205 g (1,2 mol) Chloressigsäureanhydrid gelöst. Anschließend wurde die Mischung auf 110°C erhitzt und bei einem verminderten Druck von 50 mbar Chloressigsäure über eine Kolonne abdestilliert. Innerhalb von 2 h wurden dabei 80 g Destillat erhalten, das zu 20 Gew.-% aus Chloressigsäureanhydrid bestand. Das Vakuum wurde nun auf etwa 1 mbar reduziert, wobei die restliche Chloressigsäure bzw. das Anhydrid abdestillierten. Es wurden 529 g eines chlorierter Ethers erhalten, der einen durchschnittlichen Substitutionsgrad von 0,95 und einen Restglucosidgehalt von 14 Gew.-% aufwies.

b) Der Chlorether aus 4a) wurde in 285 g Wasser gelöst und bei 20°C durch Zugabe von 10 Gew.-%iger wäßriger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Zu dieser Paste wurden 242 g (0,9 mol) Hexadecyldimethylamin gegeben. Die Emulsion wurde 48 h bei 50°C gerührt und zum Ausgleich der ansteigenden Viskosität mit 472 g Wasser verdünnt. Anschließend wurde die resultierende Paste durch Dampfstripping in einem Dünnschichtverdampfer bei einer Temperatur von 70°C und leicht vermindertem Druck gereinigt.

Es wurden 1890 g einer gelbgefärbten Paste mit einem Feststoffgehalt von 42 Gew.-% erhalten.

II. Rezepturbeispiele

1. Flüssigwaschmittel mit Avivageeigenschaften

Texapon(R) NSO	44 Gew.-%
Dehydol(R)) LT 7	15 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	15 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	8 Gew.-%
Cumolsulfonat-Na-Salz	4 Gew.-%
Wasser	ad 100

Die Detergensmischung weist hervorragende Wasch- und Avivageeigenschaften auf und bewirkt zudem eine antistatische Ausrüstung der behandelten Textilien.

2. Sanitärreiniger

Kationisches Zuckertensid B	10 Gew.-%
Plantaren(R) 225	7 Gew.-%
Wasser	ad 100

Die Detergensmischung weist ausgezeichnete Reinigungseigenschaften bei gleichzeitiger Desinfektion auf.

3. Universalwaschmittel mit Avivageeigenschaften

Natriumtripolyphosphat	45,0 Gew.-%
Natriumcarbonat	20,0 Gew.-%
Natriumsilicat	15,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	15,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	4,5 Gew.-%
Protease	0,5 Gew.-%

Das Pulvergemisch weist sehr gute Wasch- und Reinigungseigenschaften auf. Im Gegensatz zu üblichen Waschmitteln mit einem Gehalt an kationischen Tensiden wird kein Wiederaufziehen von Schmutz auf die Fasern beobachtet.

4. Feinwaschmittel mit Avivageeigenschaften

Plantaren(R) APG-2000	16 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid D	4 Gew.-%
Wasser	ad 100

Das Detergensgemisch kombiniert die Eigenschaften eines Feinwaschmittels mit denen eines Weichspülers.

5. Haarspülung (I)

Emulgade(R) PL 1618	4,0 Gew.-%
Nutrilan(R) Keratin W	2,3 Gew.-%
Plantaren(R) 1200	2,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	1,0 Gew.-%
Lameform(R) TGI	1,0 Gew.-%
Cetiol(R) V	1,0 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

6. Haarspülung (II)

Lanette(R) O	2,5 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	1,0 Gew.-%
Cetiol(R) OE	1,0 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	0,8 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

7. **Haarspülung (III)**

Lanette(R) O	2,5 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	1,0 Gew.-%
Eutanol(R) G	1,0 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	0,8 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

8. **Haarspülung (IV)**

Lanette(R) O	2,5 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	2,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	1,0 Gew.-%
Lameform(R) TGI	1,0 Gew.-%
Cetiol(R) V	1,0 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	0,8 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

9. **Leave-on hair rinse**

Sepigel(R) 305	3,0 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	2,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid D	0,8 Gew.-%
Plantaren(R) 1200	0,5 Gew.-%
Cetiol(R) J 600	0,5 Gew.-%
Copherol(R) 1250	0,2 Gew.-%
Ethanol	10,0 Gew.-%
Glycerin, 86 Gew.-%ig	5,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

10. Haarkur (I)

Lanette(R) O	3,0 Gew.-%
Generol(R) 122	1,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	1,0 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	0,8 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%
Wasser	ad 100

11. Haarkur (II)

Lanette(R) O	2,5 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid D	1,5 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	1,0 Gew.-%
Generol(R) 122	1,0 Gew.-%
Eutanol(R) G	1,0 Gew.-%
Cutina(R) MD	0,5 Gew.-%

12. Duschbad (I)

Texapon(R) K 14 S spez.	38,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	7,0 Gew.-%
Lamesoft(R) LMG	3,0 Gew.-%
Arlypon(R) F	3,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

13. Duschbad (II)

Texapon(R) NSO	38,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	7,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 3000-AM	3,0 Gew.-%
Arlypon(R) F	3,0 Gew.-%
Lamesoft(R) LMG	2,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	0,5 Gew.-%
NaCl	1,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

14. Duschgel

Texapon(R) NSO	25,0 Gew.-%
Texapon(R) SB3	10,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	10,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	6,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 3000-AM	5,0 Gew.-%
Lamesoft(R) LMG	4,0 Gew.-%
Antil(R) 141 L	1,5 Gew.-%
Cetiol(R) HE	1,0 Gew.-%
Arlypon(R) F	1,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

15. Waschlotion

Plantaren(R) PS 10	16,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 900	5,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid D	0,5 Gew.-%
NaCl	1,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

16. **Duschbad "Two-in-One" (I)**

Texapon(R) NSO	20,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	20,0 Gew.-%
Planatren(R) 2000	5,0 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	1,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	1,0 Gew.-%
Euperlan(R) PH 3000-AM	5,0 Gew.-%
Lytron(R) 631	2,0 Gew.-%
Arlypon(R) F	0,6 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

17. **Duschbad "Two-in-One" (II)**

Texapon(R) NSO	20,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	20,0 Gew.-%
Planatren(R) 2000	5,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	1,5 Gew.-%
Euperlan(R) PH 3000-AM	3,0 Gew.-%
Cetiol(R) HE	0,2 Gew.-%
Lytron(R) 631	1,0 Gew.-%
Arlypon(R) F	0,6 Gew.-%
Glycerin, 86 Gew.-%ig	5,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

18. **Duschbad "Two-in-One" (III)**

Texapon(R) ASV 70 spez.	12,4 Gew.-%
Planatren(R) 1200	4,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	4,0 Gew.-%
Euperlan(R) PH 3000-AM	4,0 Gew.-%
Panthenol USP	1,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

19. Duschbad & Emulsion "Two-in-One"

Plantaren(R) PS 10	40,0 Gew.-%
Eumulgin(R) B2	1,0 Gew.-%
Eutanol(R) G	3,0 Gew.-%
Lamecreme(R) DGE 18	4,0 Gew.-%
Lytron(R) 631	1,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	1,0 Gew.-%
Parfüm	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

20. Shampoo (I)

Texapon(R) NSO	25,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	5,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	8,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	3,0 Gew.-%
Arlypon(R) F	1,5 Gew.-%
Eumulgin(R) L	1,0 Gew.-%
Parfüm	5,0 Gew.-%

21. Shampoo (II)

Texapon(R) N 70	11,0 Gew.-%
Texapon(R) SB 3	7,0 Gew.-%
Plantaren(R) 1200	4,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	1,0 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	2,0 Gew.-%
NaCl	1,6 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

22. **Shampoo (III)**

Plantaren(R) PS 10	16,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	2,0 Gew.-%
NaCl	2,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

23. **Shampoo (IV)**

Plantaren(R) PS 10	17,0 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	2,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	2,0 Gew.-%
Glycerin, 86 Gew.-%ig	1,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 900	3,0 Gew.-%
NaCl	2,2 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

24. **Shampoo (V)**

Texapon(R) N 70	11,0 Gew.-%
Plantaren(R) 1200	6,0 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	2,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid D	2,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 900	3,0 Gew.-%
NaCl	3,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

25. **Shampoo (V)**

Texapon(R) ALS	23,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	4,0 Gew.-%
Dehyton(R) K 50	7,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	2,0 Gew.-%
Lamesoft(R) 156	5,0 Gew.-%
Monomuls 90-L 12	1,0 Gew.-%
NaCl	3,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

26. **Schaumbad (I)**

Plantaren(R) PS 10	22,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	15,0 Gew.-&
Kationisches Zuckertensid B	3,0 Gew.-%
Cetiol(R) HE	2,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 3000-OK	5,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

27. **Schaumbad (II)**

Texapon(R) NSO	30,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	10,0 Gew.-%
Plantaren(R) 1200	10,0 Gew.-%
Lamesoft(R) LMG	4,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid A	2,0 Gew.-%
Guadin(R) AGP	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

28. Schaumbad (III)

Melissenöl	5,0 Gew.-%
Eumulgin(R) L	15,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	30,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	10,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid D	4,0 Gew.-%
Antil(R) 141 liquid	3,8 Gew.-%
Arlypon(R) F	1,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

29. Schaumbad (IV)

Plantaren(R) PS 10	22,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	15,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid C	2,0 Gew.-%
Cetiol(R) HE	2,0 Gew.-%
Euperlan(R) PK 3000-OK	5,0 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

30. Schaumbadkonzentrat

Texapon(R) K 14 S 70 spez.	25,0 Gew.-%
Plantaren(R) 2000	20,0 Gew.-%
Dehyton(R) K	20,0 Gew.-%
Kationisches Zuckertensid B	5,0 Gew.-%
Cetiol(R) HE	5,0 Gew.-%
Nutrilan(R) I-50	2,0 Gew.-%
Eumulgin(R) HRE 60	5,0 Gew.-%
Citronensäure (50 Gew.-%ig)	0,5 Gew.-%
Wasser, Konservierungsmittel ...	ad 100

31. Sammler für die Flotation nichtsulfidischer Erze

Dehypon(R) LT 104 ..... 25 Gew.-%

Kationisches Zuckertensid A .... 25 Gew.-%

Wasser ..... ad 100

Die Handelsnamen und ihre CTFA-Bezeichnung können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1

Handelsnamen und CTFA-Bezeichnungen

Handelsname		**CTFA-Bezeichnung**
Antil	141	Propylene Glycol (and) PEG-55 Propylene Glycol Oleate
Arlypon	F	Laureth-2
Cetiol	HE PEG-7	Glyceryl Cocoate
	J 600	Oleyl Erucate
	OE	Dicapryl Ether
	V	Decyl Oleate
Copherol	1250	Tocopheryl Acetate
Cutina	MD	Glyceryl Stearate

Tabelle 1

Handelsnamen und CTFA-Bezeichnungen (Forts.)

Handelsname		**CTFA-Bezeichnung**
Dehydol	LT 7	Laureth-7
Dehyton	K	Cocamidopropyl Betaine
Emulgade	PL 1618	Hexadecyl Polyglucose (and) Hexadecyl Alcohol
Euperlan	PK 900	Triethylene Glycol Distearate (and) Sodium Laureth Sulfate
	PK 3000-AM	Glycol Distearate (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine
	PK 3000-OK	Glycol Distearate (amd) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine
Eumulgin	B2	Ceteareth-20
	HRE 60	PEG 60 Hydrogenated Castor Oil
	L	PPG-2-Ceteareth-9
Eutanol	G	Octyldodecanol

Tabelle 1

Handelsnamen und CTFA-Bezeichnungen (Forts.)

Handelsname		**CTFA-Bezeichnung**
Generol	122	Soya sterol
Guadin	AGP	Hydrolyzed Wheat Protein
Lamecreme	DGE 18	Polyglyceryl-2-PEG-4 Copolymer
Lameform	LMG	Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen
	TGI	Polyglyceryl-3 Diisostearate
Lamesoft	156	Hydrogenated Tallow Glycerides (and) Potassium Cocoyl Hydrol. Collagen
	LMG	Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen
Lanette	O	Cetearyl Alcohol
Lytron	631	Sodium Styrene/Acrylates Copol.
Monomuls	90-L 12	Glyceryl Laurate

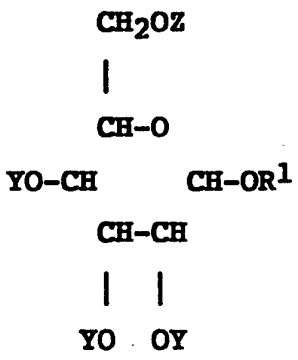
Tabelle 1

Handelsnamen und CTFA-Bezeichnungen (Forts.)

Handelsname		**CTFA-Bezeichnung**
Nutrilan	W	Hydrolyzed Keratin
Plantaren	225	Capryl Polyglucose
	1200	Lauryl Polyglucose
	2000	Decyl Polyglucose
	PS 10	Sodium Laureth Sulfate (and) Lauryl Polyglucose
Texapon	ALS	Ammonium Laureth Sulfate
	ASV 70	Sodium Laureth Sulfate (and) Sodium Laureth-8 Sulfate (and) Sodium Oleth Sulfate
	K 14 S	Sodium Myreth Sulfate
	N 70	Sodium Laureth Sulfate
	NSO	Sodium Laureth Sulfate
	SB 3	Disodium Laurethsulfosuccinate

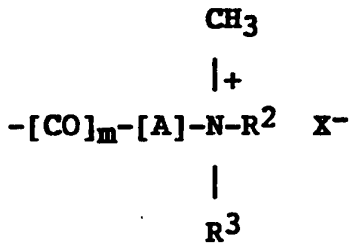
Patentansprüche

1. Kationische Zuckertenside der Formel (I)



(I)

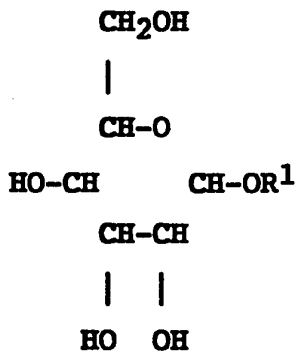
in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, Y für Wasserstoff oder Z und Z für eine Gruppe der Formel (II) steht,



(II)

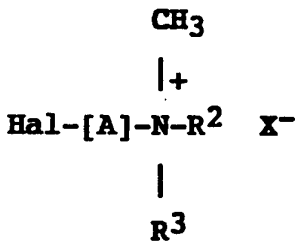
in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, A gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, m 0 oder 1 und X Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

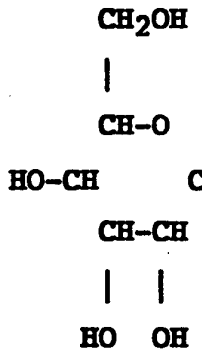
in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, mit einer Halogenverbindung der Formel (V) umsetzt,



(V)

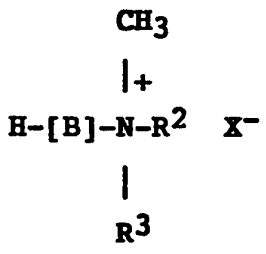
in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl- und/ oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, A für gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Hal für Chlor oder Brom und X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

3. Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

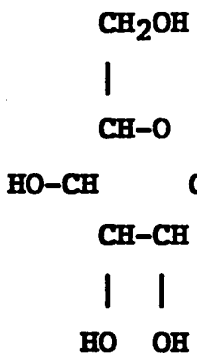
in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, mit einer Epoxidverbindung der Formel (VI) umsetzt,



(VI)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl- und/ oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, B für Alkylengruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Epoxidfunktion und X für Halogen, Alkylsulfat oder Alkylphosphat steht.

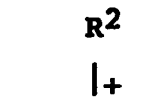
4. Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

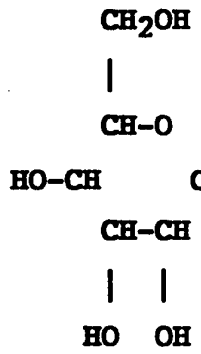
a) mit einem aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 Halogengruppen umsetzt, und
b) den resultierenden Ether anschließend mit einem tertiären Amin der Formel (VII) kondensiert,



(VII)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl- und/ oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

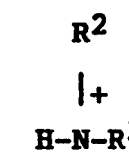
5. Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

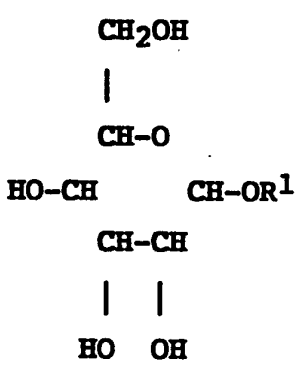
a) mit einem aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoff mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 Halogengruppen umsetzt,
b) den resultierenden Ether anschließend mit Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin der Formel (VIII) kondensiert,



(VIII)

in der R^2 für Wasserstoff oder einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und R^3 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht, und
c) die Aminverbindung in an sich bekannter Weise mit Methylhalogeniden oder Dimethylsulfat quaterniert.

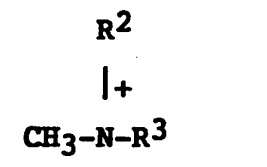
6. Verfahren zur Herstellung kationischer Zuckertenside, bei dem man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside der Formel (IV),



(IV)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht,

a) mit einer Halogencarbonsäure, einem Halogencarbonsäurehalogenid, einem Halogencarbonsäureanhydrid oder Halogencarbonsäureester umsetzt, und
b) den resultierenden Ester anschließend mit einem tertiären Amin der Formel (VII) kondensiert,



(VII)

in der R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl- und/oder Alkenylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

7. Detergensgemische, dadurch gekennzeichnet, daß sie kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 und anionische

Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylbenzolsulfonaten, Alkansulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkylethersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, α-Methylestersulfonaten, Sulfofettsäuren, Alkylsulfaten, Fettalkoholethersulfaten, Glycerinethersulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Fettsäureamid(ether)sulfaten, Mono- und Dialkylsulfosuccinaten, Mono- und Dialkyklsulfosuccinamaten, Sulfotriglyceriden, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salzen, Fettsäureisethionaten, Fettsäuresarcosinaten, Fettsäuretauriden, Acyllactylaten, Alkyloligoglucosidsulfaten und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird.

8. Detergensgemische, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 und nichtionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern, Alkylphenolpolyglycolethern, Fettsäurepolyglycolestern, Fettsäureamidpolyglycolethern, Fettaminpolyglycolethern, alkoxylierten Triglyceriden, Alk(en)yloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden, Polyolfettsäureestern, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbaten gebildet wird.

9. Detergensgemische, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 und kationische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe die von quartären Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierten Difettsäuretrialkanolaminester-Salzen gebildet wird.

10. Detergensgemische, dadurch gekennzeichnet, daß sie kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 und amphotere bzw. zwitterionische Tenside enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Aminopropionaten, Aminoglycinaten, Imidazoliniumbetainen und Sulfobetainen gebildet wird.

11. Pulverförmige Universalwaschmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

12. Flüssige Universalwaschmittel, enthaltend 10 bis 70 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

13. Flüssige Feinwaschmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

14. Handgeschirrspülmittel, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

15. Klarspüler, enthaltend 10 bis 50 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

16. Flüssige Reinigungs- und Desinfektionsmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische

Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

17. Haarshampoos, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

18. Haarspülungen, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

19. Schaumbäder, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

20. Flotationshilfsmittel, enthaltend 10 bis 30 Gew.-% - bezogen auf das Mittel - kationische Zuckertenside nach Anspruch 1 sowie übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

21. Verwendung von kationischen Zuckertensiden nach Anspruch 1 zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No
PCT/EP 95/01318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07H15/04 C11D1/62

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 C07H C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016 no. 575 (C-1011) ,15 December 1992 & JP,A,04 225995 (KAO CORP) 14 August 1992, see abstract ---	1-21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017 no. 167 (C-1043) ,31 March 1993 & JP,A,04 325595 (KAO CORP) 13 November 1992, see abstract ---	1-21
X	WO-A-90 15809 (HENKEL KGAA) 27 December 1990 cited in the application see the whole document ---	1-21

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
9 August 1995	07. 09. 95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Bardili, W

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatic Application No
PCT/EP 95/01318

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP-A-0 406 837 (NAT STARCH CHEM INVEST) 9 January 1991 see example 4B ---	1-21
A	US-A-3 931 148 (LANGDON WILLIAM K) 6 January 1976 cited in the application see the whole document ---	1-21
A	DE-A-28 42 217 (BASF AG) 10 April 1980 see the whole document -----	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internatic Application No
PCT/EP 95/01318

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9015809	27-12-90	NONE		
EP-A-0406837	09-01-91	AU-B-	647332	17-03-94
		AU-A-	3553993	15-07-93
		AU-B-	613561	01-08-91
		AU-A-	5794290	26-04-91
		AU-B-	639352	22-07-93
		AU-A-	8118991	31-10-91
		AU-B-	639353	22-07-93
		AU-A-	8119191	31-10-91
		AU-B-	633221	21-01-93
		AU-A-	8119591	22-07-91
		AU-B-	638149	17-06-93
		AU-A-	8119791	03-10-91
		CA-A-	2019675	07-01-91
		JP-A-	3050201	04-03-91
		US-A-	5349089	20-09-94
		US-A-	5227481	13-07-93
US-A-3931148	06-01-76	CA-A-	1037951	05-09-78
DE-A-2842217	10-04-80	JP-A-	55045678	31-03-80

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati :s Aktenzeichen
PCT/EP 95/01318

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07H15/04 C11D1/62

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07H C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016 no. 575 (C-1011) ,15.Dezember 1992 & JP,A,04 225995 (KAO CORP) 14.August 1992, siehe Zusammenfassung ---	1-21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017 no. 167 (C-1043) ,31.März 1993 & JP,A,04 325595 (KAO CORP) 13.November 1992, siehe Zusammenfassung ---	1-21
X	WO-A-90 15809 (HENKEL KGAA) 27.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument --- -/--	1-21

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] 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 zumVerständnis 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9.August 1995	07. 09. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Bardili, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internatic s Aktenzeichen
PCT/EP 95/01318

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP-A-0 406 837 (NAT STARCH CHEM INVEST) 9.Januar 1991 siehe Beispiel 4B ---	1-21
A	US-A-3 931 148 (LANGDON WILLIAM K) 6.Januar 1976 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-21
A	DE-A-28 42 217 (BASF AG) 10.April 1980 siehe das ganze Dokument -----	2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internatio : Aktenzeichen
PCT/EP 95/01318

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO-A-9015809	27-12-90	KEINE		
EP-A-0406837	09-01-91	AU-B-	647332	17-03-94
		AU-A-	3553993	15-07-93
		AU-B-	613561	01-08-91
		AU-A-	5794290	26-04-91
		AU-B-	639352	22-07-93
		AU-A-	8118991	31-10-91
		AU-B-	639353	22-07-93
		AU-A-	8119191	31-10-91
		AU-B-	633221	21-01-93
		AU-A-	8119591	22-07-91
		AU-B-	638149	17-06-93
		AU-A-	8119791	03-10-91
		CA-A-	2019675	07-01-91
		JP-A-	3050201	04-03-91
		US-A-	5349089	20-09-94
		US-A-	5227481	13-07-93
US-A-3931148	06-01-76	CA-A-	1037951	05-09-78
DE-A-2842217	10-04-80	JP-A-	55045678	31-03-80