

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

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 305/06, C11D 1/16	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/23768 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. August 1996 (08.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00259 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Januar 1996 (23.01.96) (30) Prioritätsdaten: 195 03 061.3 1. Februar 1995 (01.02.95) 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): KNÜBEL, Georg [DE/DE]; Karlsruher Strasse 19, D-40229 Düsseldorf (DE). WEST- FECHTEL, Alfred [DE/DE]; Rotdomweg 7, D-40723 Hilden (DE). HERMANN, Gerhard [DE/DE]; Stauffen- bergstrasse 13, D-40789 Monheim (DE). HOFMANN, Rainer [DE/DE]; Hospitalstrasse 18, D-40597 Düsseldorf (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Nelly-Sachs- Strasse 13, D-40789 Monheim (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: DIMERIC ALCOHOL-BIS AND TRIMERIC ALCOHOL-TRIS-SULPHATES AND ETHER SULPHATES (54) Bezeichnung: DIMERALKOHOL-BIS UND TRIMERALKOHOL-TRIS-SULFATE UND -ETHERSULFATE (57) Abstract The invention concerns dimeric alcohol-bis-sulphates, trimeric alcohol-tris-sulphates and their ether sulphates which are obtained by reacting dimeric alcohols and/or trimeric alcohols or their addition products with alkylene oxides using a sulphonating agent and then neutralizing them with an aqueous base. The compounds have surface-active properties and assist the wetting of solid surfaces, for example, and the emulsification of phases which otherwise cannot be mixed with one another. The components are also suitable as paste liquefiers. (57) Zusammenfassung Es werden Dimeralkohol-bis-sulfate, Trimeralkohol-tris-sulfate und deren -ethersulfate beansprucht, die dadurch erhältlich sind, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert. Die Verbindungen weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf und fördern beispielsweise die Benetzung fester Oberflächen sowie die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen und eignen sich als Pastenverflüssiger.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	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
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Dimeralkohol-bis und Trimeralkohol-tris-sulfate
und -ethersulfate**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Dimeralkohol-bis und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung durch Umsetzung von Dimer- und Trimeralkoholen mit Sulfiermitteln und anschließender Neutralisation sowie ihre Verwendung als oberflächenaktive Substanzen und als Pastenverflüssiger.

Stand der Technik

Unter Gemini-Tensiden sind solche Verbindungen zu verstehen, die zwei hydrophile Gruppen und zwei hydrophobe Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. (vgl. M. Rosen, Chemtech (1993), S.20 ff; F. Menger, C.A.Littau, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993), S. 10083 ff.).

...

Die in den genannten Literaturstellen beschriebenen Tenside zeichnen sich durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration aus und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren. Diese Tenside sind jedoch synthetisch nur schwer, teilweise durch mehrstufige Synthesen, zugänglich. Die aufwendigen Synthesewege führen zwangsläufig zu höheren Kosten, was für eine technische Anwendung und Nutzung in industriellem Maßstab, nachteilig ist.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von neuen Gemini-Tensiden zur Verfügung zu stellen, wodurch die Tenside in hohen Ausbeuten und auf eine einfache und kostengünstige Weise erhalten werden können.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Dimeralkohol-bis-sulfate und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate, die dadurch erhältlich sind, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß bei der Sulfatierung von Dimer- und Trimeralkoholen bzw. deren Alkoxyaten die entsprechenden Bis-sulfate und Tris-sulfate in guter Ausbeute und hohen Sulfiergraden erhalten werden. Die erhaltenen Verbindungen sind sogenannte Gemini-Tenside, wobei die beiden anionischen Sulfatgruppen in der Regel in einem Abstand von etwa 18 Kohlenstoffatomen angeordnet sind, was gewährleistet, daß diese beiden hydrophilen Gruppen unabhängig voneinander agieren können.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Dimeralkohol-bis-sulfaten und Trimeralkohol-tris-sulfaten und -ethersulfaten, das sich dadurch auszeichnet, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Anlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.

Dimer- und Trimeralkohole

Die erfindungsgemäß eingesetzten Dimer- und Trimeralkohole sind im Handel erhältliche Verbindungen und können beispielsweise durch Reduktion von Dimer- und Trimerfettsäureestern gewonnen werden. Die Dimer- und Trimerfettsäuren selbst können z.B. durch Oligomerisierung von ungesättigten Fettsäuren erhalten werden. Die Dimer- und Trimerfettsäuren sind in der Regel Gemische aus acyclischen und cyclischen Dicarbonsäuren mit durchschnittlich 36 bis 44 Kohlenstoffatomen [vgl. A. Hinze in *Fette & Öle*, 26 (1994)].

Dimer- und Trimeralkoholalkoxylate

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Dimer- und Trimeralkoholalkoxylate können in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung der Dimer- und Trimeralkohole erhalten werden. Zu den bevorzugt eingesetzten Alkoxylenen gehören beispielsweise die Ethoxylate und die Propoxylate oder Addukte die sowohl Ethoxy- als auch Propoxygruppen im Molekül enthalten. Besonders bevorzugt werden Addukte mit durchschnittlich 1 bis 20 Mol Ethylenoxid pro OH-Gruppe eingesetzt, die gegebenenfalls auch durchschnittlich 1 bis 5 Mol Propylenoxid pro Mol Alkohol enthalten können. Die angegebenen Alkoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze

...

oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Dimer- und Trimeralkoholalkoxylylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE).

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Dimer- und Trimeralkohole bzw. deren Alkoxylylate üblicherweise in einem Reaktionsreaktor vorgelegt. Die Umsetzung zum Dimer- oder Trimeralkohol-bis-sulfat kann dann durch kontinuierliches Einbringen des Sulfiermittels erfolgen.

Die Sulfatierung der Dimer- und Trimeralkohole bzw. deren Alkoxylylate kann man mit üblichen Sulfiermitteln, wie z.B. Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Aminosulfonsäure und gasförmigem Schwefeltrioxid im Gemisch mit einem Inertgas erfolgen, wobei Chlorsulfonsäure und gasförmiges Schwefeltrioxid bevorzugt sind. Beim Einsatz von Schwefeltrioxid wird dieses mit Luft oder Stickstoff verdünnt und vorzugsweise wird ein Gasgemisch mit ca. 1 bis 8, insbesondere 3 bis 5 Vol.-% Schwefeltrioxid eingesetzt.

Das molare Einsatzverhältnis von OH-Gruppen der Ausgangsverbindungen zu Sulfiermittel kann 1 : 0,95 bis 1 : 1,8 und vorzugsweise 1 : 1,0 bis 1 : 1,3 betragen. Üblicherweise wird die Sulfatierung bei 20 bis 98°C durchgeführt. Im Hinblick auf die Viskosität der Ausgangsverbindungen einerseits und die Farbqualität der resultierenden Sulfatierungsprodukte andererseits, hat sich ein Temperaturbereich von 25 bis 70°C als optimal erwiesen.

Das bei der Sulfatierung anfallende saure rohe sulfatierte Produkt wird anschließend mit einer Base neutralisiert und bevorzugt auf einen pH-Wert unter 9, besonders bevorzugt von 6,5 bis 8,5 eingestellt. Ein pH-Wert über 9,5 sollte vermieden werden. Es wurde festgestellt, daß bei sehr hohen pH-Werten die Ester-

...

bindung instabil ist und bereits bei einer kurzfristigen Überschreitung eine starke Verseifung zu beobachten ist. Als Basen für die Neutralisation kommen Alkalimetallhydroxide wie Natrium-, Kalium- und Lithiumhydroxid, Erdalkalimetalloxide und -hydroxide wie Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Calciumoxid und Calciumhydroxid, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C₂₋₄-Alkanolamine, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin sowie primäre, sekundäre oder tertiäre C₁₋₄-Alkylamine in Betracht. Die Neutralisationsbasen werden bevorzugt in Form 5 bis 55 gew.-%iger wäßriger Lösungen eingesetzt, wobei 5 bis 25 gew.-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösungen bevorzugt sind.

Die Sulfatierungsprodukte können nach der Neutralisation in an sich bekannter Weise durch Zusatz von Wasserstoffperoxid- oder Natriumhypochloridlösung gebleicht werden. Dabei werden, bezogen auf den Feststoffgehalt der Sulfatierungsprodukte in der Lösung, 0,2 bis 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid, berechnet als 100 Gew.-%ige Substanz oder entsprechende Mengen Natriumhypochlorid eingesetzt. Der pH-Wert der Lösungen kann unter Verwendung geeigneter Puffermittel, z. B. mit Natriumphosphat oder Zitronensäure konstant gehalten werden. Zur Stabilisierung gegen Bakterienbefall empfiehlt sich ferner eine Konservierung, z. B. mit Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat, Sorbinsäure oder anderen bekannten Konservierungsstoffen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Dimer-bis-sulfate und Trimeralkohol-trisulfate bzw. -ethersulfate weisen grenzflächenaktive Eigenschaften auf. Sie fördern beispielsweise die Benetzung fester Oberflächen und die Emulgierung von ansonsten nicht miteinander mischbaren Phasen.

...

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln sowie Mitteln zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, die enthalten sein können.

Außerdem wurde festgestellt, daß sie gut als Pastenverflüssiger für hochviskose Tensidsysteme geeignet sind. Hochviskose Tensidsysteme, z. B. flüssige Tensidpasten mit einem Tensidgehalt von über 40 Gew.-% sind üblicherweise dickflüssige Pasten. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Verbindungen zu derartigen Tensidpasten konnte eine deutliche Verbesserung des Fließverhaltens beobachtet werden.

Demgemäß betrifft ein weiterer Gegenstand die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als Pastenverflüssiger, insbesondere für hochviskose Tensidsysteme. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen den Tensidpasten in einer Menge von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Tensidpaste, zugesetzt. Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Menge unter 0,5 Gew. % eingesetzt so wird in der Regel keine ausreichende Verbesserung des Fließverhaltens erreicht.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Herstellung von C36-Dimeralkohol-Bissulfat (Di-Natriumsalz)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In einem Labor-Conti-Fallfilmreaktor (Reaktorabmessungen: 110 cm Länge, Innendurchmesser: 0,6 cm) mit vorgeschaltetem Oleumverdampfer wurde unter Verwendung eines Stickstoffstromes von ca. 750 l/h ein Produktstrom von 10 g/min eingeführt (Das virtuelle Molekulargewicht wurde dabei aus der OH-Zahl des Ausgangsproduktes bestimmt). Gleichzeitig wurde 65 Gew.-%iges Oleum mit einer Rate von 1,05 Moläquivalenten pro OH-Gruppe in den Verdampfer gepumpt. Das dort entstehende Schwefeltrioxid wurde mit einem Stickstoffstrom von 250 l/h aus dem Verdampfer ausgetrieben und ebenfalls in den Reaktor überführt. Der Reaktor wurde dabei mit Wasser (30 °C) temperiert. Der entstehende Schwefelsäurehalbester wurde am Reaktorausgang entgast und in einem Becherglas unter kontinuierlicher Zugabe und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 25 Gew.-%iger Natronlauge neutralisiert.

Die Kenndaten der so erhaltenen Tensidpasten wurden nach den Einheitsmethoden der DGF bestimmt und sind bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt. Zwecks weiterer analytischer Untersuchungen wurden die Tensidpasten im Vakuum gefriergetrocknet.

Sulfatierung von Dimeralkohol

Als Ausgangsverbindung wurde Sovermol RPOL 900 (Handelsprodukt der Fa. Henkel, Düsseldorf) auf eine Temperatur von 80 °C vorerwärmt, um das Ausgangsprodukt aufzuschmelzen. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsprodukt noch zwei Stunden im

...

Dampfbad nachhydrolysiert, der pH-Wert wurde dabei mit einigen Tropfen NaOH auf 7 bis 9 gehalten.

Kenndaten des C36-Dimeralkohol-Bissulfates (Di-Natriumsalz):

Trockenrückstand (TR):	31 Gew.-%
Unsulfierte Anteile (US):	1,2 Gew.-%
Sulfiergrad (S °):	96 %
Natriumsulfat:	1,2 Gew.-%
Organisch gebundener Schwefel:	2,2 Gew.-% (entspricht 2,1 Mol S pro Mol Disulfat)

Verwendung des C36-Dimeralkohol-Bissulfates (Di-Natriumsalz) als Pastenverflüssiger:

Die Wirkung der Fließverbesserung wurde durch Zusatz der erhaltenen Verbindung zu einer Tensidpasten, die 65 Gew.-% C₁₂-C₁₄-Fettalkohol x 2 EO-sulfat-Na-Salz enthielt, bei 25°C untersucht.

Die in der nachfolgenden Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigen, daß schon bei einem geringen Zusatz von 1 Gew.-% der erfindungsgemäßen Verbindung eine deutliche Verbesserung der Fließeigenschaften der Tensidpaste erhalten wird.

Patentansprüche

1. Dimeralkohol-bis-sulfate und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate, die dadurch erhältlich sind, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Alnlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.
2. Verfahren zur Herstellung von Dimeralkohol-bis-sulfaten und Trimeralkohol-tris-sulfaten und -ethersulfaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Dimeralkohole und/oder Trimeralkohole bzw. deren Alnlagerungsprodukte mit Alkylenoxiden mit einem Sulfiermittel umsetzt und anschließend mit einer wäßrigen Base neutralisiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alkohle Dimeralkohole mit durchschnittlich 36 bis 44 Kohlenstoffatomen einsetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Sulfiermittel Chlorsulfonsäure oder gasförmiges Schwefeltrioxid einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfatierung mit einem molaren Verhältnis pro OH-Gruppe von Dimer- bzw. Trimeralkohol bzw. des -alkoxylats zu Sulfiermittel von 1 : 0,95 bis 1 : 1,8 durchführt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Sulfierung bei Temperaturen von 50 bis 98°C durchführt.

...

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Neutralisation mit 5 bis 55 gew.-%igen wäßrigen Basen aus der von Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalimetalloxiden und -hydroxiden, Ammoniak, Mono-, Di- und Tri-C₂₋₄-Alkanolaminen sowie primären, sekundären und tertiären C₁₋₄-Alkylaminen gebildeten Gruppe durchführt.
8. Verwendung der Dimer-bis-sulfaten und Trimeralkohol-trisulfate und -ethersulfate nach Anspruch 1 zur Herstellung von Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln sowie Mitteln zur Haar- und Körperpflege.
9. Verwendung der Dimer-bis-sulfaten und Trimeralkohol-trisulfate und -ethersulfate nach Anspruch 1 als Pastenverflüssiger.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 96/00259

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07C305/06 C11D1/16</p>		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<p>B. FIELDS SEARCHED</p>		
<p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C</p>		
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>		
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,1 968 797 (H. BERTSCH) 31 July 1934 see page 1, line 83 - line 94; example 4 ---	1
A	EP,A,0 401 642 (HENKEL) 12 December 1990 see the whole document ---	1,7
A	EP,A,0 247 467 (HENKEL) 2 December 1987 see page 6, line 1 - line 6; examples 9L,9M -----	1
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>		
<p>* Special categories of cited documents :</p>		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>17 May 1996</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>29.05.96</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>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</p>		<p>Authorized officer</p> <p>English, R</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No PCT/EP 96/00259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-1968797	31-07-34	NONE	
EP-A-401642	12-12-90	DE-A- 3918252	13-12-90
		WO-A- 9015049	13-12-90
		EP-A- 0475967	25-03-92
		JP-T- 4505916	15-10-92
EP-A-247467	02-12-87	DE-A- 3617550	26-11-87
		JP-A- 62297391	24-12-87
		US-A- 4735735	05-04-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00259

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07C305/06 C11D1/16		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C07C		
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.
A	US,A,1 968 797 (H. BERTSCH) 31.Juli 1934 siehe Seite 1, Zeile 83 - Zeile 94; Beispiel 4	1
A	EP,A,0 401 642 (HENKEL) 12.Dezember 1990 siehe das ganze Dokument	1,7
A	EP,A,0 247 467 (HENKEL) 2.Dezember 1987 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 6; Beispiele 9L,9M	1
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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		
Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
17.Mai 1996	29.05.96	
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter English, R	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00259

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-1968797	31-07-34	KEINE	
EP-A-401642	12-12-90	DE-A- 3918252 WO-A- 9015049 EP-A- 0475967 JP-T- 4505916	13-12-90 13-12-90 25-03-92 15-10-92
EP-A-247467	02-12-87	DE-A- 3617550 JP-A- 62297391 US-A- 4735735	26-11-87 24-12-87 05-04-88