

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **84104557.8**

(51) Int. Cl.³: **C 11 D 3/00**
C 11 D 1/72

(22) Anmeldetag: **21.04.84**

(30) Priorität: **02.05.83 DE 3315952**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: **Schmid, Karl, Dr.**
Stifterstrasse 10
D-4020 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: **Baumann, Horst, Dr.**
Vogelwarte 17
D-5653 Leichlingen(DE)

(72) Erfinder: **Geke, Jürgen, Dr.**
Stoffeler Damm 108
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(72) Erfinder: **Germescheid, Hans-Günther, Dr.**
Dachsring 12
D-4033 Hösel(DE)

(72) Erfinder: **Lüdecke, Werner**
Naheweg 17
D-4006 Erkrath 2(DE)

(72) Erfinder: **Pierr, Robert, Dr.**
Kieselei 12
D-4030 Ratingen(DE)

(72) Erfinder: **Rossmann, Christian**
Kolpingstrasse 3
D-4018 Langenfeld(DE)

(72) Erfinder: **Scharf, Rolf**
Knippratherstrasse 27
D-4019 Monheim(DE)

(72) Erfinder: **Schlüssler, Hans-Joachim, Dr.**
Am Mühlenbusch 43
D-5657 Haan(DE)

(54) Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.

(57) Polyethylenglykolether, wie sie durch Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 900 bis 1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen oder verzweigten Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen erhältlich sind, werden als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel eingesetzt.

EP 0 126 967 A1

4000 Düsseldorf, den 29.4.1983
Henkelstraße 67

0126967
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr. Gla/B

P a t e n t a n m e l d u n g

D 6562 Ep

"Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende
Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenver-
schlossenen Polyglycerinpolyethylenglykolethern als
5 schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungs-
mitteln.

Für die Verwendung in Gewerbe und Industrie bestimmte
wässrige Reinigungsmittel, insbesondere solche für die
Reinigung von Metall-, Glas-, Keramik und Kunststoffober-
10 flächen enthalten in der Regel Substanzen, die in der La-
ge sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzu-
wirken. Der Einsatz von schaumdrückenden Zusätzen ist in
den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den Sub-
straten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansam-
15 melnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. Dane-
ben kann die Verwendung von Antischaummitteln auch
aufgrund der Tatsache erforderlich sein, daß die Reini-
gungsmittel selbst Bestandteile enthalten, die unter den
vorgegebenen Arbeitsbedingungen zu unerwünschter Schaum-
20 bildung Anlass geben, beispielsweise Aniontenside oder
bei Arbeitstemperatur schäumende nichtionische Tenside.

Als schaumdrückende Zusätze werden seit langem Anla-
gerungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbin-
dungen, die - vorzugsweise mehrere - reaktive Wasser-
25 stoffatome im Molekül besitzen, mit gutem Erfolg einge-
setzt. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte
von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole (siehe
DE-PS 1 280 455 und DE-PS 1 621 592) und an aliphatische
Polyamine (siehe DE-PS 1 289 597 und DE-PS 1 621 593)
30 sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylen-

...

- oxid an aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylen-
diamin (siehe DE-PS 1 944 569), in der Praxis bewährt.
Diese Alkylenoxidanlagerungsprodukte besitzen neben
einer guten schaumdrückenden Wirkung auch die für die
5 Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungs-
mitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Die
Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht hinreichend
biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vor-
schriften (RVO zum Waschmittelgesetz) zu genügen.
- 10 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde,
schaumdrückende Substanzen aufzufinden, deren anwendungs-
technische Eigenschaften denen der Mittel des bekannten
Standes der Technik zumindest gleichkommen und die
darüber hinaus eine verbesserte biologische
15 Abbaubarkeit besitzen. Die Lösung dieser Aufgabe
geht von der Erkenntnis aus, daß bestimmte, im Folgen-
den definierte, endgruppenverschlossene Anlagerungs-
produkte des Ethylenoxids an Polyglycerine in der
Lage sind, die gestellten Anforderungen, sowohl im
20 Hinblick auf die anwendungstechnische Brauchbarkeit
als auch im Hinblick auf die verbesserte biologische
Abbaubarkeit zu erfüllen.

...

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polyethylenglykolethern, wie sie durch Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 900 bis 1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen oder verzweigten Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen erhältlich sind, als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.

Die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyglykolether einzusetzenden Polyglycerine fallen bei der großtechnischen Herstellung des Glycerins als Destillationsrückstände an. Es handelt sich dabei um Gemische aus höhermolekularen Kondensationsprodukten des Glycerins, bevorzugt aus solchen mit 2 bis 10 Glycerinresten im Molekül. Diese Polyglycerine sind durch ihre Hydroxylzahl charakterisiert, die in der Regel zwischen 900 und 1200 liegt. Entsprechende Polyglycerine können natürlich auch auf synthetischem Weg erhalten werden, beispielsweise durch längeres Erhitzen von Glycerin auf 220 bis 240 °C in Gegenwart von Ätzalkali, vorzugsweise in Schutzgasatmosphäre, und Abdestillieren des bei der Kondensation gebildeten Wassers.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyglycerinpolyglykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Polyglycerine mit Ethylenoxid im Gewichtsverhältnis von 1 : 4 bis 1 : 20 um und verethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungsbedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Bedingungen

...

der Williamsonschen Ethersynthese mit geradkettigen oder verzweigten C₄-C₈-Alkylhalogeniden durchgeführt, beispielsweise mit n-Butyliodid, sec.-Butylbromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid, 5 n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid und n-Octylchlorid. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen kann 10 aber auch in Analogie zur DE-PS 868 147 durch Umsetzung mit Isoolefinen, beispielsweise Isobutylen, in Gegenwart eines sauren Katalysators erfolgen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Polyglykoether zeichnen sich durch ihre Alkali- und 15 Säurestabilität aus. Ihre schaumverhindernde Wirkung in alkalischen bis schwach sauren Reinigungsflotten ist zumindest ebenso gut wie die von vergleichbaren bekannten Schauminhibitoren.

Die Reinigungsmittel, in denen die Endgruppen verschlossenen Polyglykoether erfindungsgemäß zur Anwendung kommen, 20 können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile, wie Netzmittel, Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls auch antimikrobielle Wirkstoffen und/oder organische Lösungsmittel enthalten. Als Netzmittel kommen 25 nichtionogene oberflächenaktive Substanzen, wie Polyglykoether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, und anionenaktive Netzmittel, wie Alkalimetall-, Amin- und Alkylolaminsalze von 30 Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren

...

- in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate, -polymerphosphate, -silikate, -borate, -carbonate, -polyacrylate und -glukonate sowie Zitronensäure, 5 Nitriloessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren, Aminotri-(methylenphosphonsäure) und Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie z.B. Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten.
- 10 Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und Kaliumhydroxid. Wenn besondere Reinigungseffekte gewünscht werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise 15 Alkohole, Benzinfraktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe, und freie Alkylolamine enthalten.

- Unter Reinigungsmittel werden im Zusammenhang mit der Erfindung einmal die zur direkten Anwendung auf die zu reinigenden Substrate bestimmten wässrigen Lösungen 20 verstanden. Daneben umfaßt der Begriff Reinigungsmittel auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und festen Mischungen.

Die gebrauchsfertigen Lösungen können schwach sauer bis stark alkalisch sein.

- 25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Polyglykoether werden den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm ausmacht.

BeispieleHerstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerin-
polyethylenglykolether

In einem Hubrührautoklaven wurden 137 g Polyglycerin
5 (Hydroxylzahl 961) in Gegenwart von 3 g Natriummethylat
mit 1176 g Ethylenoxid (Gewichtsverhältnis 1 : 8,6) bei
180 °C und 10 bar umgesetzt. Es wurden 1313 g Polygly-
cerinethylenglykolether mit einer Hydroxylzahl von 113
erhalten.

10 350 g des erhaltenen Produkts, 171 g n-Hexylchlorid
und 228 g 75 gewichtsprozentige Natriumhydroxidlösung
wurden 4 Stunden lang bei 120 °C gerührt. Aus dem abge-
kühlten Reaktionsgemisch wurde die wässrige Phase ab-
getrennt. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser
15 von 50 °C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral
reagierte. Nicht umgesetztes Hexylchlorid und Wasser
wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Erhitzen auf
150 °C im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es wurden 281,5 g
Polyglycerinpolyethylenglykolhexylether (1 GT Polygly-
20 cerin + 8,6 GT EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl
des Produktes betrug 3,5.

In analoger Weise wurden weitere endgruppenverschlossene
Polyglycerinpolyethylenglykolether hergestellt. Diese
Substanzen und das vorstehend beschriebene Produkt sind
25 in der Tabelle I zusammen mit ihren Trübungspunkten in
Wasser oder 1 gewichtsprozentiger NaOH-Lösung wiederge-
geben.

Tabelle I

Endgruppenverschllossene Polyglycerin polyethylenglykoether

Produkt	Zusammensetzung (PG = Polyglycerin; EO = Ethylenoxid)	$TP_{OC}(H_2O)$	$TP_{OC}(NaOH)^+$
A	1 GT PG + 4,3 GT EO + n-Butyl	-	21
B	1 GT PG + 5,0 GT EO + n-Butyl	-	28
C	1 GT PG + 5,7 GT EO + n-Butyl	-	40
D	1 GT PG + 5,7 GT EO' + n-Hexyl	5	-
E	1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Butyl	-	45
F	1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Hexyl	15	-
G	1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Octyl	-	5
H	1 GT PG + 13,0 GT EO + n-Hexyl	29 - 31	-

+) gemessen in 1 gewichtsprozentiger NaOH-Lösung

Beispiel 1

Die Prüfung der Antischaumwirkung erfolgte mit Testlösungen, die 1 Gewichtsprozent Natriumhydroxid und 0,03 Gewichtsprozent (300 ppm) Entschäumer enthielten. Diesen 5 Lösungen wurden im Verlauf der Tests in Sprüngen von jeweils 100 ppm steigende Mengen von Triethanolamintetrapropylenbenzolsulfonat als Testschäumer zugesetzt. Als Entschäumer wurden die Substanzen A bis H und als Vergleichssubstanz

10 I) Ethylendiamin + 30 EO + 60 PO

(PO = Propylenoxid) geprüft.

Jeweils 200 ml der Testlösungen wurden bei 65 °C in der Schaumschlagapparatur nach DIN 53 902 geprüft. Das Schaumvolumen in ml wurde jeweils 5 Sekunden nach 15 einer Serie von 100 Schlägen in 100 Sekunden abgelesen. Für jede Testschäumerkonzentration wurde ein Durchschnittswert aus 5 Einzelmessungen ermittelt. Aus den erhaltenen Ergebnissen ist in der zweiten Spalte der nachstehenden Tabelle II jeweils das Schaumvolumen an- 20 gegeben, das bei einer Testschäumerkonzentration von 1200 ppm beobachtet wurde. Als zweiter repräsentativer Meßwert ist in der dritten Spalte der Tabelle II die Testschäumerkonzentration angegeben, bei der zum ersten Mal ein Schaumvolumen über 200 ml gemessen wurde.

...

Tabelle II

	Entschäumer	ml Schaum bei 1200 ppm Testschäumer	ppm Testschäumer bei 200 ml Schaum
5	A	80	2000
	B	60	1800
	C	100	1800
	D	40	2800
	E	100	1800
10	F	65	2800
	G	50	2800
	H	100	2400
	I	40	1800

Beispiel 2

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde
 15 ein lagerbeständiges festes Flaschenreinigungsmittel
 folgender Zusammensetzung (GT = Gewichtsteile) herge-
 stellt:

80 GT Ätznatron
 12 GT Natriumtripolyphosphat
 20 5 GT Natriumsilikat (Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 =$
 3,35)
 3 GT Produkt G

Mit einer 1 gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungs-
 mittels wurden Milchflaschen bei 30 °C in einer handels-
 25 üblichen Flaschenreinigungsanlage mit zwei Laugen-
 zonen und einer Stundenleistung von 18000 Flaschen gereinigt.
 Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaum-
 entwicklung beobachtet.

...

Beispiel 3

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 5 80 GT Natriumtripolyphosphat
- 20 GT Produkt B.

In einer Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugenzone
und einer Stundenleistung von 80 000 Flaschen wurden bei
85 °C Bierflaschen gereinigt. Die Bierflaschen waren mit
10 Papieretiketten unter Verwendung eines Kaseinleims et-
kettiert, der sonst zu starkem Schäumen in den Tauchbä-
dern führt. Wurde als Reinigungslösung 1,5 gewichtspro-
zentige Natronlauge eingesetzt, die 0,15 Gewichtspro-
zent des oben beschriebenen Wirkstoffgemisches enthielt,
15 so konnte die Anlage ohne störende Schaumentwicklung be-
trieben werden.

Beispiel 4

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein
lagerbeständiges Wirkstoffgemisch folgender Zusammenset-
20 zung erhalten:

- 40 GT Na-Ethylendiamintetraacetat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 30 GT Natriumglukonat
- 10 GT Produkt H.

25 In einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit
zwei Laugenzone und einer Stundenleistung von 24 000
Flaschen wurden Weinflaschen bei 65 °C gereinigt. Als
Reinigungslösung wurde 1,5 gewichtsprozentige Natronlauge
verwendet, der 0,5 Gewichtsprozent des oben beschriebenen
30 Wirkstoffgemisches zugesetzt worden waren. Die Reini-
gung verlief ohne störende Schaumentwicklung.

...

Die durchgesetzten Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

Beispiel 5

Durch Auflösen der Komponenten in Phosphorsäure wurde ein
 stabiles Reinigungsmittelkonzentrat der folgenden Zu-
 5 sammensetzung hergestellt:

- 5 GT Aminotri-(methylenphosphonsäure)
- 10 GT 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
- 5 GT Phosphonobutantricarbonsäure
- 30 GT Produkt C
- 10 10 GT Ethanol
- 40 GT Phosphorsäure

In einer Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugebädern
 und einer Stundenleistung von 120 000 Flaschen wurden
 Mineralwasserflaschen bei 80 °C gereinigt. Als Reini-
 15 gungslösung diente eine 2 gewichtsprozentige Natronlauge,
 der 1 Gewichtsprozent des oben beschriebenen Konzentrats
 zugesetzt worden war. Die Reinigung verlief ohne stören-
 de Schaumentwicklung. Die durchgesetzten Flaschen waren
 einwandfrei gereinigt.

20 Beispiel 6

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein
 Tauchentfettungsmittel für metallische Werkstoffe folgen-
 der Zusammensetzung hergestellt:

- 40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 25 35 GT Natriumcarbonat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat
- 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO
- 5 GT Produkt G

...

Die Schaumbildung und der Schaumzerfall einer 4 gewichts-
prozentigen Lösung dieses Tauchentfettungsmittels wurde
nach DIN 53 902 bei 60 °C im Vergleich zu einem Mittel
ohne Zusatz von Produkt G jedoch sonst gleicher Zusam-
5 mensetzung geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III
wiedergegeben.

Tabelle III

Reinigungsmittel	ml Schaum nach min			
	0	1	2	10
10 Vergleich	950	900	810	650
erfindungsgemäß	70	30	30	10

Beispiel 7

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein
Tauchentfettungsmittel für metallische Werkstoffe herge-
15 stellt, das folgende Zusammensetzung hatte:

- 40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat
- 35 GT Natriumcarbonat
- 20 GT Natriumtripolyphosphat
- 2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat
- 20 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO
- 5 GT Produkt A

Mit einer 4 gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungs-
mittels wurden fettverschmutzte Formteile aus Stahl bei
60 °C im Tauchverfahren gereinigt. Die Entfettungswirkung
25 war sehr gut; es wurde keine störende Schaumentwicklung
beobachtet.

...

Beispiel 8

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

- | | |
|----|------------------------------|
| 5 | 30 GT Natriumcaprylat |
| | 10 GT Borax |
| | 14 GT Natriumtripolyphosphat |
| | 10 GT Triethanolamin |
| | 2 GT Monoethanolamin |
| 10 | 6 GT Produkt F |
| | 78 GT Wasser |

Mit einer 1,5 gewichtsprozentigen Lösung des Reinigungsmittels (pH-Wert 8,5) wurden Stahloberflächen bei 20 - 40 °C im Spritzverfahren gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung trat keine störende Schaumentwicklung auf.

Beispiel 9

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metalloberflächen mit folgender Zusammensetzung erhalten:

- | | |
|----|---|
| 20 | 25 GT Diethanolaminsalz der Isononansäure |
| | 20 GT Diethanolamin |
| | 1 GT Benztriazol |
| | 2 GT Produkt D |
| | 52 GT Wasser |

25 Eine 1 gewichtsprozentige Lösung dieses Reinigungsmittels wurde bei 50 - 55 °C zur Spritzreinigung von Graugußteilen eingesetzt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Polyethylenglykolethern, wie sie durch
Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an
1 Gewichtsteil Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl
5 im Bereich von 900 bis 1200 und anschließende Ver-
etherung der freien Hydroxylgruppen mit geradkettigen
oder verzweigten Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Koh-
lenstoffatomen erhältlich sind, als schaumdrückende
Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.
- 10 2. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die endgruppenverschlosse-
nen Polyglykolether in solchen Mengen eingesetzt
werden, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen
Lösungen 10 bis 2500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm
15 ausmacht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0126967

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 4557

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	DE-A-2 360 020 (HENKEL & CIE) * Anspruch 1 *		C 11 D 3/00 C 11 D 1/72
A	DE-A-2 432 757 (HENKEL & CIE) * Ansprüche 1, 4 *		
A	FR-A-2 231 745 (HENKEL & CIE) * Anspruch 1 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 11 D 3/00 C 11 D 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 24-07-1984	Prüfer SCHULTZE D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			