

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

(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : B01D 19/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/10266 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juni 1992 (25.06.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/02210 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. November 1991 (25.11.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 38 608.2 4. Dezember 1990 (04.12.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAHLER, Ulrike [DE/DE]; Gnesener Straße 8, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). DAUTE, Peter [DE/DE]; Kreuzeskirchstraße 5, D-4300 Essen 1 (DE). DÖBRICH, Peter [DE/DE]; Schützenstraße 9, D-4000 Düsseldorf (DE). SLADEK, Hans-Jürgen [DE/DE]; Hintere Sollbrüggenstraße 2, D-4150 Krefeld (DE). KIELMANN, Sylke [DE/DE]; Beckhauer Straße 31, D-4600 Erkrath 2 (DE). DE HAUT, Christian [FR/FR]; 53, boulevard de Seine, F-77310 Boissise-le-Roi (FR).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: USE OF ESTER-POLYOL-CONTAINING REACTION MIXTURES AS FOAM-INHIBITING ADDITIVES		
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON ESTERPOLYOLE ENTHALTENDEN REAKTIONSMISCHUNGEN ALS SCHAUMDÄMPFENDE ZUSATZSTOFFE		
(57) Abstract		
<p>In the food industry and in fermentation processes, interfering foams occur at various stages of processing or production. These foams have to be controlled or prevented. Described are reaction mixtures containing ester polyols, the reaction mixtures being produced by a ring-opening reaction between epoxidized carboxylic-acid esters and carboxylic acids and/or alcohols. The reaction mixtures are used as foam-inhibitors in the processing and/or production of foods, as well as in fermentation processes.</p>		
(57) Zusammenfassung		
<p>In der Nahrungsmittelindustrie und bei Fermentationsprozessen treten in verschiedenen Verarbeitungs- bzw. Herstellungsstufen störende Schäume auf, die bekämpft und verhindert werden müssen. Beschrieben werden Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen, hergestellt durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Carbonsäuren und/oder Alkoholen, die verwendet werden als schaumdämpfende Mittel bei der Verarbeitung und/oder Herstellung von Nahrungsmitteln sowie bei Fermentationsprozessen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

+ Die Bestimmung der "SU" hat Wirkung in der Russischen Föderation. Es ist noch nicht bekannt, ob solche Bestimmungen in anderen Staaten der ehemaligen Sowjetunion Wirkung haben.

"Verwendung von Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen als schaumdämpfende Zusatzstoffe"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen, hergestellt durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Carbonsäuren und/oder Alkoholen, als schaumdämpfendes Mittel bei der Verarbeitung und/oder Herstellung von Nahrungsmitteln sowie bei Fermentationsprozessen.

Bei der industriellen Bearbeitung und/oder Herstellung von Nahrungsmitteln kommt der Bekämpfung und Verhütung von auftretendem Schaum beträchtliche Bedeutung zu. So können beispielsweise bei der industriellen Verarbeitung zuckerhaltiger Pflanzensäfte, wie sie in großem Maßstab bei der Gewinnung von Zuckerrüben erfolgt, besondere Schwierigkeiten durch übermäßige Schaumentwicklung, in den Klärvorrichtungen, beim Rübentransport, in den Diffuseuren sowie in den Carbonisier tanks und vor den Verdampfern auftreten. Ebenso gilt es bei der Herstellung von Kartoffelfertigprodukten wie Chips oder Pommes Frites, bei der Erzeugung von Backhefe unter Verwendung von Melasse oder anderen technischen Fermentationsprozessen wie der Gewinnung von Arzneimitteln, die Schaumbildung auf ein das technische Produktionsverfahren nicht beeinträchtigendes Maß herabzusetzen.

- 2 -

Die zur Schaumregulierung einzusetzenden Hilfsmittel im Nahrungsmittelbereich müssen bei der üblichen Aufarbeitung des Endprodukts weitgehend entfernbar sein, so daß sie das fertige Erzeugnis nicht mehr belasten. Darüber hinaus müssen alle Hilfsmittel, die bei der Herstellung von Nahrungsmitteln verwendet werden, geruchlos, geschmacklos und selbstverständlich physiologisch völlig unbedenklich sein. Schaumbekämpfungsmittel, die ins Abwasser gelangen, sollten weiterhin biologisch gut abbaubar sein. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen sind besonders hochwirksame Schaumbekämpfungsmittel erwünscht, um die durch den Zusatz bedingte Verunreinigung der Nahrungsmittelerzeugnisse und der Abwasser möglichst gering zu halten. Für den praktischen Einsatz schaumdämpfender Mittel wird erwartet, daß in kleinen Anwendungsmengen hohe Spontanwirkung und gute Langzeitwirkung erreicht wird. Zudem sollten die schaumdämpfenden Zusatzstoffe sowohl aufgetretenen Schaum bekämpfen (Entschäumer) als auch präventiv Schaum verhindern (Schauminhibitoren).

Für die Entschäumung in der Zucker- und Hefeindustrie sind seit langem Fette und Öle wie Rüb-, Erdnuß-, Olivenöl sowie Wollfett im Gebrauch. Auch Fettsäuremonoglyceride, Fettsäurepolyglykolester, Polyalkylenglykole, Ethylenoxidaddukte an verzweigten Alkoholen, Alkylenoxidaddukte an Oligosaccharide sowie freie Fettalkohole sind für diesen Zweck vorgeschlagen worden. Typische Schaumbekämpfungsmittel mit Patentzitate und Anwendungsbereichen werden in Ullmans Enzyklopädie der technischen Chemie, Band A 11 (5. Auflage) 1988, Seiten 465 bis 490 aufgeführt. Obwohl mit diesen Stoffen auch eine gewisse Schaumunterdrückung erreicht werden kann, haben sie entweder den Nachteil, daß sie nicht in geringen Mengen eingesetzt werden können oder eine nicht hinreichende vollständige biologische Abbaubarkeit aufweisen. Ein biologisch

vollständiger, rascher Abbau in der Kläranlage ist jedoch heute einer der wichtigsten Anforderung an Hilfsmitteln der genannten Art.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, neue schaumdämpfende Zusatzstoffe für die Herstellung bzw. Bearbeitung von Nahrungsmitteln sowie für Fermentationsprozesse bereitzustellen, die bereits in geringen Einsatzmengen spontane Entschäumung bewirken und diese Wirksamkeit über lange Zeiträume beibehalten. Gleichzeitig sollen die schaumdämpfenden Zusatzstoffe eine rasche, biologische Abbaubarkeit aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach die Verwendung von Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen, hergestellt durch ringöffnende Umsetzung epoxidierter Carbonsäureester mit Carbonsäuren und/oder Alkoholen, als schaumdämpfende Zusatzstoffe bei der Herstellung und/oder Verarbeitung von Nahrungsmitteln und/oder bei Fermentationsprozessen.

Im Sinne der Erfindung wird der Begriff der Esterpolyole für Verbindungen gebraucht, die zumindest eine Carbonsäureestergruppe und mindestens eine Hydroxylgruppe im Esterpolyolmolekül an beliebiger Stelle und nicht zwingend in Nachbarstellung, aufweisen.

In einer ersten Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen, hergestellt durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Alkoholen, als schaumdämpfende Zusatzstoffe. Die Herstellung derartiger Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen sind bereits aus dem Stand der Technik bekannt und können

- 4 -

nach dem sogenannten Zutropfverfahren oder Eintopfverfahren erfolgen. Nach dem Zutropfverfahren werden die zur Umsetzung vorgesehenen Alkohole zusammen mit einem sauren Katalysator, etwa einer starken Mineralsäure, vorgelegt und dazu bei einer Reaktionstemperatur zwischen 60 und 120 °C der epoxidierte Carbonsäureester kontinuierlich oder portionsweise zugegeben. Nach dem sogenannten Eintopfverfahren werden alle Reaktionspartner in Gegenwart eines sauren Katalysators bei Temperaturen zwischen 60 und 120 °C umgesetzt. Das Fortschreiten der Reaktion kann über den Gehalt an nicht abreagierten Epoxidgruppen bestimmt werden, so z. B. nach der Titrationsmethode von R. R. Jay, Analytische Chemie, 36, 667 (1964). Nach beendeter Umsetzung kann der saure Katalysator durch Neutralisation zerstört und gegebenenfalls überschüssiger Alkohol destillativ oder mittels Phasenseparation abgetrennt werden. Selbstverständlich kann der saure Katalysator auch im Reaktionsgemisch verbleiben, wenn weitere Anwendungen dadurch nicht beeinträchtigt werden.

Im Rahmen der Erfindung können als epoxidierte Carbonsäureester Ester von epoxidierten Carbonsäuren mit Alkoholen und/oder von epoxidierten Alkoholen mit Carbonsäuren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Reaktionsmischungen eingesetzt werden. Die Herstellung der epoxidierten Carbonsäureester erfolgt nach bekannten Verfahren wie z. B. nach der EP 286 937 oder der DE-PS 1 042 565 vollständig oder nahezu vollständig, wobei gegeben sein muß, daß die dabei entstehenden epoxidierten Carbonsäureester pro Molekül wenigstens eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten.

Für epoxidierte Carbonsäureester von epoxidierten Alkoholen sind besonders die Epoxyderivate der Alkohole mit 12 bis 32, vorzugsweise 22 C-Atomen wie die Epoxyderivate von Oleylalkohol,

Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und/oder Erucaalkohol geeignet. Obgleich auch Carbonsäureester epoxidierter Alkohole und epoxidierter Carbonsäuren eingesetzt werden können, ist die bevorzugte Gruppe im Sinne der Erfindung epoxidierte Ester von epoxidierten Carbonsäuren und aliphatischen, ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen. Insbesondere geeignet sind epoxidierte Carbonsäureester von verzweigten und/oder unverzweigten einwertigen bis vierwertigen Alkoholen mit bis zu 40 C-Atomen, bevorzugt mit bis 36 C-Atomen und insbesondere mit 1 bis 22 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol, Pentaerythrit und/oder Glycerin. Im Rahmen der Erfindung können auch epoxidierte Partialcarbonsäureester mehrwertiger Alkohole verwendet werden, d. h. epoxidierte Carbonsäureester multifunktionaler Alkohole, die noch zumindest über eine freie Hydroxylgruppe verfügen wie Partialglyceride. Unter Berücksichtigung der Anforderung an die biologische Abbaubarkeit werden ganz besonders epoxidierte Carbonsäureester bevorzugt, deren epoxidierter Carbonsäureanteil sich von einfach und/oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und insbesondere von natürlich vorkommenden einfach und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen ableitet. Dementsprechend eignen sich ungesättigte Fettsäuren wie Lauroleinsäure, Myristoleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Petroselinensäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Linolsäure und/oder Linolensäure ganz besonders.

Besonders bevorzugte epoxidierte Carbonsäureester sind zum einen die Triglyceride der epoxidierten natürlich vorkommenden Fettsäuren wie epoxidiertes Sojabohnenöl (Epoxidsauerstoffgehalt 5,8 bis 6,8 Gew.-%), ölsäurereiches und/oder ölsäurearmes epoxidiertes Sonnenblumenöl (Epoxidsauerstoffgehalt 4,4 bis 6,6 Gew.-%,

epoxidiertes Leinöl (Epoxidsauerstoffgehalt 8,2 bis 8,6 Gew.-%) sowie epoxidiertes Tranöl (Epoxidsauerstoffgehalt 6,3 bis 6,7 Gew.-%).

Als Ausgangsstoffe für epoxidierte Carbonsäureester eignen sich die zahlreichen tierischen und/oder pflanzlichen Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Kokosöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojabohnenöl, Tranöl, Sonnenblumenöl, Korrianderöl und/oder Leinöl.

Gleichermaßen bevorzugt sind epoxidierte Carbonsäureester von einwertigen Alkoholen mit natürlich vorkommenden, epoxidierten Fettsäuren wie sie beispielsweise durch Umesterungsreaktion der vorgenannten epoxidierten Triglyceride mit einwertigen Alkoholen, die im folgenden beschrieben werden, erhalten werden können.

Gemäß der einen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet, die durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Alkoholen hergestellt worden sind. Zur Ringöffnung können prinzipiell gesättigte, ungesättigte, verzweigte, unverzweigte, cyclische, aromatische, einwertige primäre Alkohole eingesetzt werden. Von diesen werden besonders gesättigte, unverzweigte, einwertige primäre Alkohole mit 1 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise bis 8 C-Atome und insbesondere bis 4 C-Atome wie Methanol, Ethanol, Propanol und/oder Butanol eingesetzt. Selbstverständlich können als einwertige primäre Alkohole auch Diole, deren eine Hydroxylgruppe verethert bzw. verestert ist, wie Monoalkylethylenglykol eingesetzt werden. Entsprechend einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung können Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Carbonsäureestern mit zweiwertigen, dreiwertigen und/oder

- 7 -

mehrwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Trimethylolpropan, Glycerin, Trimethyloläthan, Pentaerythrit und/oder Sorbit sowie der Kondensationsprodukte wie Diglycerin, Polyglycerine, Polytrimethylolpropan verwendet werden. Selbst Derivate der genannten mehrwertigen Alkohole wie Partialester können zur Ringöffnung eingesetzt werden, solange sie noch über mindestens eine freie Hydroxylgruppe verfügen, wie Glycerinmonooleat, Glycerinmonostearat, Trimethylolpropanmonostearat.

Entsprechend einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung können Ringöffnungsprodukte epoxidierter Carbonsäureester mit Carbonsäuren als schaumdämpfende Zusatzstoffe verwendet werden. Zur Ringöffnung können synthetische, natürliche, aliphatische, aromatische, verzweigte und/oder unverzweigte Monocarbonsäuren mit bis zu 36 C-Atomen, vorzugsweise bis zu 22 C-Atomen, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Ameisen-, Essig-, Propion-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Behen-, Myristin-, Palmitlein-, Öl-, Stearin-, Linol- und/oder Linolensäure. Werden zur Ringöffnung ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt bzw. eingesetzt, erhält man besonders niedrigviskose Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen, die für einige Anwendungsgebiete vorteilhaft sein können.

Auch Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Carbonsäureestern mit Carbonsäuren sind an sich bekannte Produkte, die in der Regel nach dem Eintopfverfahren hergestellt werden. Eine nahezu vollständige Ringöffnung von epoxidiertem Sojaöl mit Leinölfettsäure oder dehydratisierter Ricinolsäure nach dem Eintopfverfahren beschreibt beispielsweise die US 2 909 537, eine anteilige Ringöffnung von epoxidierten Fetten mit Di- und Polycarbonsäuren oder deren Anhydriden die US 3 180 749. In der zur Zeit noch nicht

- 8 -

veröffentlichten Patentanmeldung P 39 35 127 wird die zumindest anteilsweise Ringöffnung von epoxidierten Estern und/oder epoxidierten Alkoholen mit Carbonsäuren nach dem Zutropfverfahren beschrieben, wobei die Carbonsäuren vorgelegt und die epoxidierten Reaktanten zugetropft werden. Analog den bereits bekannten Verfahren können die erfindungsgemäß verwendeten Esterpolyol enthaltenden Reaktionsmischungen hergestellt werden, wobei Reaktions Temperaturen im Bereich von 80 °C bis 270 °C bevorzugt werden. Ebenso können im Sinne der Erfindung die epoxidierten Carbonsäureester vollständig oder teilweise ringgeöffnet werden, wobei die Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen jedoch einen absoluten Restepoxidsauerstoffgehalt unter 3 Gew.-% aufweisen sollten.

Für Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen, die durch vollständige bzw. nahezu vollständige ringöffnende Umsetzung hergestellt worden sind, empfiehlt sich, die epoxidierten Carbonsäureester in Mengen von 1 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 3 - berechnet als Mol-% Epoxid und bezogen auf Mol-% Säuregruppe und/oder Alkoholgruppe - mit den genannten Alkoholen und/oder Carbonsäuren abreagieren zu lassen. Für die Ringöffnung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Carbonsäuren sind insbesondere Mengen von epoxidierten Carbonsäureestern zu Carbonsäuren von 1 : 1,1 - berechnet als Mol% Epoxid und Mol% Säuregruppe - geeignet. Um eine zumindest nahezu vollständige Ringöffnung zu erhalten, ist es jedoch noch weiterhin notwendig, die Reaktionspartner bei den bereits genannten Temperaturen abreagieren zu lassen, bis ein absoluter Restepoxidsauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch unter 0,3 Gew.-% auftritt. Wird die Umsetzung bereits früher abgebrochen, bzw. werden Umsetzungsverhältnisse gewählt, die unter denen für eine vollständige Umsetzung liegen, so werden

Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen erhalten, die einen höheren Restepoxidsauerstoffgehalt aufweisen. Im Sinne der Erfindung können durchaus auch Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die nur durch teilringöffnende Umsetzung erhalten worden sind und die einen Restepoxidsauerstoffgehalt aufweisen, der unter 3 Gew.-% liegen sollte.

Im Esterpolyole enthaltenden Reaktionsgemisch gegebenenfalls überschüssige Carbonsäuren und/oder Alkohole können destillativ, mittels Phasenseparation oder durch Neutralisation und gegebenenfalls anschließender Filtration entfernt werden. Möchte man gegebenenfalls überschüssige Carbonsäure abdestillieren, so ist darauf zu achten, daß Temperaturen über 300 °C vermieden werden sollten, um Crackprozesse auszuschließen. Die gegebenenfalls im Reaktionsgemisch vorhandenen sauren Katalysatoren können mittels Phasenseparation mit dem Alkohol abgetrennt, mit Basen neutralisiert werden oder im Reaktionsgemisch verbleiben.

Im Sinne der Erfindung werden Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen bevorzugt, die bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegen. Natürlich können auch feste Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen als schaumdämpfende Zusatzmittel, z. B. in Form einer Lösung, Emulsion oder Dispersion, verwendet werden. Zur Dosierung und für eine optimale Durchmischung mit dem zu entschäumenden Gut sowie für eine gute Benetzung bereits aufgetretene Schaumblasen eignen sich Flüssigkeiten immer besser.

Die erfindungsgemäß verwendeten Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen können je nach Bedarf in weiten Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Sie zeigen bereits bei Zugabe geringster Mengen, vorzugsweise in Mengen unter 1 Gew.-% und insbesondere in

- 10 -

Mengen von 20 bis 50 ppm - bezogen auf entschäumendes Gut - gute Wirksamkeiten. Eine obere Grenze der Zugabemenge ergibt sich aus Sicht der Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen nicht. Aus ökonomischen Gründen gibt der Anwendungstechniker jedoch so wenig wie möglich schaumdämpfende Zusätze zu dem entschäumten Gut, die meist unter 1 Gew.-% liegen. Selbstverständlich können die Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen mit handelsüblichen Entschäumern und/oder Schauminhibitoren, vorzugsweise von solchen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen wirken sowohl als Schauminhibitoren als auch als Entschäumer und können dementsprechend vor oder nach dem Auftreten von Schaum zugegeben werden. Sie zeigen gute Spontan- und Langzeitwirkung über den gesamten pH-Bereich sowie bei höheren und niederen Temperaturen. Zudem können sie ohne Probleme von dem zu entschäumten Gut wieder abgetrennt werden, so daß sie aufgrund ihrer Geruchs-, Geschmacklosigkeit und ihrer physiologischen Unbedenklichkeit in der Nahrungsmittelindustrie als Hilfsstoff verwendet werden können. Ganz besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen als schaumdämpfende Zusätze bei der Verarbeitung von Zuckerrüben, in der kartoffelverarbeitenden Industrie und/oder bei Fermentationsprozessen wie bei der Erzeugung von Backhefe unter Verwendung von Melasse und/oder bei Herstellung von Arzneimitteln verwendet. Bei der Verarbeitung von Zuckerrüben können die Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen sowohl im Außenbetrieb, d. h. bei Transport, Reinigung und Lagerung als auch im Innenbetrieb für die Extraktion des Zuckers mit Wasser zur Schaumdämpfung verwendet werden.

Beispiele**A) Herstellung der entschäumenden Zusätze****Beispiel 1:**

234 g Propionsäure, die bezogen auf die Säurezahl 3,15 Mol entsprechen, wurden im Reaktionsgefäß unter Rühren auf 140 °C erwärmt. Dazu wurden 713 g Sojaölepoxid (Epoxidsauerstoffgehalt 6,73 Gew.-%), entsprechend 3,0 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, innerhalb von 80 Minuten zugetropft. Nach beendeter Zugabe ließ man das Reaktionsgemisch 5 Stunden bei 140 °C abreagieren (Restepoxidsauerstoffgehalt unter 0,18 Gew.-%). Anschließend wurde im Vakuum (0,02 mbar) die unumgesetzte Propionsäure (114 g) bis 190 °C abdestilliert. Man erhielt das Esterpolyolgemisch als klare, dunkelgelbe Flüssigkeit mit den Kennzahlen OHZ = 129; VZ = 277,5; JZ = 4,3; SZ = 2,1.

Beispiel 2:

2360 g epoxidiertes Sojaöl (Epoxidsauerstoffgehalt 6,78 Gew.-%), entsprechend 10 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, wurden unter Rühren zu der unter Rückfluß siedenden Lösung von 9 g konzentrierter Schwefelsäure, entsprechend 0,9 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, in 960 g Methanol, entsprechend 30 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, getropft. Nach beendeter Zugabe des epoxidierten Sojaöls ließ man die Reaktionsmischung ca. 6 Stunden abreagieren. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, mit Diethylethanolamin neutralisiert und überschüssiges Methanol im Vakuum entfernt. Man erhielt eine klargelbe Flüssigkeit mit den Kennzahlen OHZ = 185; VZ = 163; JZ = 19,4; SZ = 1,6.

- 12 -

Beispiel 3:

100 kg Epoxystearinsäuremethylester (Epoxidsauerstoffgehalt 4,95 Gew.-%), entsprechend 309 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, und 38,3 kg Ethylenglykol, entsprechend 618 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, wurden in Gegenwart von 34 g konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Die anfangs stark exotherme Reaktion war nach 1,5 Stunden beendet (Restepoxidsauerstoffgehalt 0,03 Gew.-%). Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und mit 160 g 30 gew.-%iger methanolischer Natriummethylatlösung neutralisiert. Im Vakuum (0,02 mbar) wurde das unumgesetzte Ethylenglykol (27,7 kg) bis 200 °C andestilliert. Man erhielt eine klare, gelbe Flüssigkeit mit den Kennzahlen OHZ = 234,6; VZ = 162,1; JZ = 6,9; SZ = 0,7.

Beispiel 4:

1019 g Epoxystearinsäuremethylester (Epoxidsauerstoffgehalt 4,95 Gew.-%), entsprechend 3 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, 552 g Glycerin, entsprechend 6 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, und 2,1 g Schwefelsäure wurden in einem Rührkessel vorgelegt und unter Rühren auf etwa 100 °C erhitzt. Nach ca. 2 Stunden wies die Reaktionsmischung einen Epoxidsauerstoffgehalt unter 0,1 Gew.-% auf. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und mit 7 g Diethylethanolamin neutralisiert. Das überschüssige Glycerin konnte als obere Phase der Reaktionsmischung mittels Phasenseparation abgetrennt werden. Man erhielt 1257 g einer gelben, leicht trüben Flüssigkeit mit den Kennzahlen OHZ = 334; SZ = 0,3.

Beispiel 5:

1260 g Epoxystearinsäure-2-ethylhexylester (Epoxidsauerstoffgehalt 3,81 Gew.-%), entsprechend 3 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, 552 g Glycerin, entsprechend 6 Mol bezogen auf Epoxidgehalt, und 2,1 g konzentrierte Schwefelsäure wurden unter Rühren auf 100 °C

erhitzt. Nach ca. 5 Stunden wies die Reaktionsmischung einen Restepoxidsauerstoffgehalt unter 0,1 Gew.-% auf. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte analog Beispiel 4. Man erhielt 1361 g einer gelben, leicht trüben Flüssigkeit mit den Kennzahlen OHZ = 131, SZ = 0,6.

B) Anwendungsprüfung

In einem 2 l Meßzylinder wurden 110 g Zuckersirup (Rübenkraut) und 420 ml Wasser eingefüllt. Mit Hilfe einer Laborschlauchpumpe mit einer Förderleistung von 3 l pro Minute wurde die Lösung mit einem Glasrohr vom Boden des Meßzylinders angesaugt. Die Rückführung der Flüssigkeit erfolgte über ein zweites Rohr, dessen unteres Ende in der Höhe der Oberkante des Meßzylinders lag. Sobald Schaum und Flüssigkeit zusammen das Volumen von 2000 ml erreichten, wurden 50 ppm der verschiedensten schaumdämpfenden Zusatzstoffe mit einer Mikropipette zugesetzt und nach 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20 und 30 Minuten das Gesamtvolumen von Schaumhöhe und Flüssigkeit abgelesen. Auf diese Weise wurden bei verschiedenen pH-Werten, die durch Zugabe von Kalziumhydroxid eingestellt wurden, und bei verschiedenen Temperaturen die Esterpolyole aus Beispiel 1, 2, 3 und 4 überprüft.

Tabelle I

Entschäumende Zusätze gemäß	Zeit in Minuten nach der Entschäumerzugabe										Tempera- tur
	0	1/2	1'	2'	3'	5'	10'	20'	30'	PH	
Beispiel 1	2000	1880	1680	1520	1400	1340	1300	1220	1100	5,5	23°C
Beispiel 2	2000	1520	1160	900	860	840	760	740	720	5,5	23°C
Beispiel 3	2000	1360	840	680	620	580	580	560	560	5,5	23°C
Beispiel 4	2000	1280	820	700	660	640	600	620	660	5,5	23°C
Beispiel 4	2000	1320	1020	700	640	620	620	640	640	10,5	40°C
Beispiel 4	2000	740	540	500	460	460	480	540	560	11,0	10°C
Beispiel 5	2000	1980	1780	1600	1500	1380	960	880	800	5,5	23°C

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen, hergestellt durch ringöffnende Umsetzung epoxidierter Carbonsäureester mit Carbonsäuren und/oder Alkoholen, als schaumdämpfende Zusatzstoffe bei der Herstellung und/oder Verarbeitung von Nahrungsmitteln und/oder bei Fermentationsprozessen.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Esterpolyole enthaltenden Reaktionsmischungen in der Anwendung in Spurenmengen, vorzugsweise in Mengen unter 1 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 20 bis 50 ppm - bezogen auf entschäumendes Gut - verwendet werden.
3. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die aus epoxidierten Carbonsäureestern mit wenigstens einer Epoxidgruppe im Molekül, hergestellt worden sind.
4. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die aus epoxidierten Carbonsäureestern verzweigter und/oder unverzweigter einwertiger bis vierwertiger Alkohole, hergestellt worden sind.
5. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen

- 16 -

verwendet werden, die aus Carbonsäureestern epoxidierter Carbonsäuren, vorzugsweise epoxidierter Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und insbesondere epoxidierter, natürlich vorkommender Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, hergestellt worden sind.

6. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die aus Carbonsäureestern epoxidierter Alkohole, vorzugsweise epoxidierter Alkohole mit 12 bis 22 C-Atomen, hergestellt worden sind.
7. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit einwertigen primären Alkoholen bis zu 22 C-Atomen und/oder mit zweiwertigen, dreiwertigen und/oder mehrwertigen Alkoholen, die gegebenenfalls teilweise verethert oder verestert sein können, hergestellt worden sind.
8. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Monocarbonsäure mit bis zu 36 C-Atomen hergestellt worden sind.
9. Ausführungsform nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Esterpolyole enthaltende Reaktionsmischungen verwendet werden, die durch ringöffnende Umsetzung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Carbonsäuren und/oder Alkoholen in Mengen von 1 : 1 bis 1 : 10 - berechnet als Mol% Epoxid und

- 17 -

bezogen auf Mol% Säuregruppe und/oder Alkoholgruppe - hergestellt worden sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/02210

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁵	B01D19/04	
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁵	B01D ; CL1D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	EP,A,0 024 472 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 11 March 1981 see page 2, line 15 - line 23 see page 3, line 12 - page 5, line 33	1-7,9
A	FR,A,2 440 216 (CIBA-GEIGY AG) 30 May 1980 see page 1, line 36 - page 6, line 19	1-7
A	FR,A,2 072 148 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) 24 September 1971 see page 2, line 35 - page 3, line 40; claims	1
A	FR,A,2 313 958 (CIBA-GEIGY AG) 7 January 1977 see page 2, line 10 - page 3, line 7; claims	1
A	US,A,3 066 159 (MELVIN DE GROOTE ET AL) 27 November 1962 see column 5, line 13 - column 7, line 31	1,3-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ 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> </div> <div style="width: 45%;"> <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</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> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
23 April 1992 (23.04.92)		14 May 1992 (14.05.92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102210
SA 53257**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 23/04/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0024472	11-03-81	DE-A- 2925628	22-01-81
		AT-T- 748	15-03-82
		US-A- 4302349	24-11-81
FR-A-2440216	30-05-80	CH-A- 637304	29-07-83
		AT-B- 375838	10-09-84
		BE-A- 879772	30-04-80
		CA-A- 1124613	01-06-82
		DE-A- 2943754	14-05-80
		GB-A, B 2038793	30-07-80
		JP-A- 55067305	21-05-80
		NL-A- 7907952	07-05-80
		SE-B- 440027	15-07-85
		SE-A- 7909066	04-05-80
		US-A- 4341656	27-07-82
FR-A-2072148	24-09-71	AT-A, B 305477	15-01-73
		BE-A- 760960	29-06-71
		DE-A- 1965639	08-07-71
		NL-A- 7017315	02-07-71
		US-A- 3703469	21-11-72
FR-A-2313958	07-01-77	CH-A- 604813	15-09-78
		AT-B- 376581	10-12-84
		AT-B- 375559	27-08-84
		AU-B- 502541	02-08-79
		AU-A- 1482076	15-12-77
		AU-B- 505279	15-11-79
		AU-A- 1482176	15-12-77
		BE-A- 842868	13-12-76
		BE-A- 842869	13-12-76
		CA-A- 1069016	31-12-79
		CA-A- 1081578	15-07-80
		CH-A, B 624254	31-07-81
		DE-A, B 2625706	23-12-76
		DE-A, B, C 2625707	23-12-76
		FR-A, B 2314245	07-01-77
		GB-A- 1522121	23-08-78
		GB-A- 1523509	06-09-78
JP-C- 1244388	14-12-84		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9102210
SA 53257**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 23/04/92

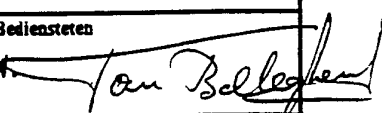
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2313958		JP-A- 51151284	25-12-76
		JP-B- 59018089	25-04-84
		JP-C- 1314296	28-04-86
		JP-A- 51151285	25-12-76
		JP-B- 60036803	22-08-85
		LU-A- 75135	10-03-77
		LU-A- 75136	10-03-77
		NL-A- 7606348	15-12-76
		NL-A- 7606349	15-12-76
		US-A- 4071468	31-01-78
		US-A- 4092266	30-05-78

US-A-3066159		None	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 91/02210

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 B01D19/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	B01D ; C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 024 472 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) 11. März 1981 siehe Seite 2, Zeile 15 - Zeile 23 siehe Seite 3, Zeile 12 - Seite 5, Zeile 33 ---	1-7,9
A	FR,A,2 440 216 (CIBA-GEIGY AG) 30. Mai 1980 siehe Seite 1, Zeile 36 - Seite 6, Zeile 19 ---	1-7
A	FR,A,2 072 148 (HENKEL & CIE G.M.B.H.) 24. September 1971 siehe Seite 2, Zeile 35 - Seite 3, Zeile 40; Ansprüche ---	1
A	FR,A,2 313 958 (CIBA-GEIGY AG) 7. Januar 1977 siehe Seite 2, Zeile 10 - Seite 3, Zeile 7; Ansprüche ---	1
-/--		
<p>¹⁰ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
23. APRIL 1992	14. 05. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Beauftragten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	VAN BELLEGHEM 	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,3 066 159 (MELVIN DE GROOTE ET AL) 27. November 1962 siehe Spalte 5, Zeile 13 - Spalte 7, Zeile 31 ---	1,3-9

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9102210
 SA 53257

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23/04/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0024472	11-03-81	DE-A- 2925628	22-01-81
		AT-T- 748	15-03-82
		US-A- 4302349	24-11-81

FR-A-2440216	30-05-80	CH-A- 637304	29-07-83
		AT-B- 375838	10-09-84
		BE-A- 879772	30-04-80
		CA-A- 1124613	01-06-82
		DE-A- 2943754	14-05-80
		GB-A, B 2038793	30-07-80
		JP-A- 55067305	21-05-80
		NL-A- 7907952	07-05-80
		SE-B- 440027	15-07-85
		SE-A- 7909066	04-05-80
		US-A- 4341656	27-07-82

FR-A-2072148	24-09-71	AT-A, B 305477	15-01-73
		BE-A- 760960	29-06-71
		DE-A- 1965639	08-07-71
		NL-A- 7017315	02-07-71
		US-A- 3703469	21-11-72

FR-A-2313958	07-01-77	CH-A- 604813	15-09-78
		AT-B- 376581	10-12-84
		AT-B- 375559	27-08-84
		AU-B- 502541	02-08-79
		AU-A- 1482076	15-12-77
		AU-B- 505279	15-11-79
		AU-A- 1482176	15-12-77
		BE-A- 842868	13-12-76
		BE-A- 842869	13-12-76
		CA-A- 1069016	31-12-79
		CA-A- 1081578	15-07-80
		CH-A, B 624254	31-07-81
		DE-A, B 2625706	23-12-76
		DE-A, B, C 2625707	23-12-76
		FR-A, B 2314245	07-01-77
		GB-A- 1522121	23-08-78
GB-A- 1523509	06-09-78		
JP-C- 1244388	14-12-84		

EPO FORM P0473

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9102210
 SA 53257

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/04/92.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23/04/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2313958		JP-A- 51151284	25-12-76
		JP-B- 59018089	25-04-84
		JP-C- 1314296	28-04-86
		JP-A- 51151285	25-12-76
		JP-B- 60036803	22-08-85
		LU-A- 75135	10-03-77
		LU-A- 75136	10-03-77
		NL-A- 7606348	15-12-76
		NL-A- 7606349	15-12-76
		US-A- 4071468	31-01-78
		US-A- 4092266	30-05-78
US-A-3066159		Keine	

EPO FORM P0473

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