

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **81100934.9**

⑤① Int. Cl.³: **C 11 D 1/12, C 11 D 3/08,**
C 11 D 3/12

⑱ Anmeldetag: **11.02.81**

⑳ Priorität: **03.03.80 DE 3008054**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,**
Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE)

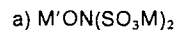
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **09.09.81**
Patentblatt 81/36

⑦② Erfinder: **Gohla, Werner, Rathausstrasse 73,**
D-5216 Niederkassel (DE)
Erfinder: **Wasel-Nielen, Horst-Dieter, Dr., Giselherweg 1,**
D-5030 Hürth (DE)
Erfinder: **Kandler, Joachim, Dr., Amselweg 10,**
D-5042 Erftstadt-Lechenich (DE)
Erfinder: **Russow, Jürgen, Dr., am Schieferberg 45,**
D-6233 Kelkheim (DE)

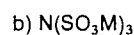
④④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**
SE

⑤④ **Wasch- und Reinigungsmittel.**

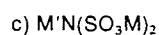
⑤⑦ Das Wasch- und Reinigungsmittel mit 2–20 Gew.-% mindestens eines Tensides, 5–30 Gew.-% eines Natrium-Aluminium-Silikates und 5–24 Gew.-% eines Alkaliphosphates als Detergensgerüststoffe, sowie mit 30–80 Gew.-% Waschhilfsstoffen ist gekennzeichnet durch einen Gehalt von zusätzlich 3–40 Gew.-% mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus Derivaten der Hydroxylamindisulfonsäure der Formel



Derivaten der Nitrososulfonsäure der Formel



und Derivaten der Imidosulfonsäure der Formel

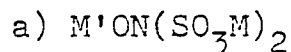


als Detergensgerüststoff, wobei M' ein H-, Na- oder K-Atom oder die NH₄-Gruppe und M ein Na- oder K-Atom oder die NH₄-Gruppe bedeuten.

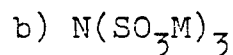
EP 0 035 137 A1

5 Wasch- und Reinigungsmittel

Die Erfindung betrifft ein Wasch- und Reinigungsmittel
 10 mit 2 - 20 Gew% mindestens eines Tensides, 5 - 30 Gew%
 eines Natrium-Aluminium-Silikates und 5 - 24 Gew% eines
 Alkaliphosphates als Detergensgerüststoffe, sowie mit
 30 - 80 Gew% Waschlhilfsstoffen, welches dadurch gekenn-
 zeichnet ist, daß es zusätzlich 3 - 40 Gew% mindestens
 15 einer Verbindung, ausgewählt aus Derivaten der Hydro-
 xylamindisulfonsäure der Formel

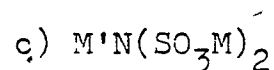


20 Derivaten der Nitridosulfonsäure der Formel



und Derivaten der Imidosulfonsäure der Formel

25



als Detergensgerüststoff aufweist, wobei M' ein H-, Na-
 oder K-Atom oder die NH_4 -Gruppe und M ein Na- oder K-
 30 Atom oder die NH_4 -Gruppe bedeuten.

Das Wasch- und Reinigungsmittel ist bevorzugt durch
 eine Kombination von Verbindungen gemäß b) und c)
 gekennzeichnet. Beispielsweise lassen sich Kombinationen
 35 aus 10 - 30 Gew% b) und 90 - 70 Gew% c) oder auch 70 -
 90 Gew% b) und 30 - 10 Gew% c) einsetzen. M und M' bedeu-
 ten bevorzugt Natrium-Atome.

Es ist bekannt, daß durch eine Kombination von Detergensgerüststoffen mit Seifen und synthetischen Detergentien (Tensiden) eine Verbesserung hinsichtlich der Reinigungswirkung und/oder der Weißgradaufrechterhaltung im Vergleich zur alleinigen Verwendung von Seifen oder Detergentien (Tensiden) erzielt wird.

Der Mechanismus der Wirkung von Detergensgerüststoffen ist noch nicht vollkommen geklärt, so daß eine grundsätzliche Vorhersage, welche Verbindungstypen hierfür geeignet sein könnten, nicht möglich ist.

Aufgrund der Vielzahl der Einzelwirkungen, die insgesamt zur Verstärkung der Waschkraft synthetischer Detergentien (Tenside) beitragen, muß nach den heute vorliegenden Kenntnissen ein Detergensgerüststoff befähigt sein:

- 1) die Härtebildner des Wassers, wie Calcium- und Magnesiumionen, zu binden;
- 2) Pigmentschmutzteilchen als Hauptbestandteil des Wäscheschmutzes in der Waschflotte zu dispergieren;
- 3) abgelösten Schmutz in der Waschflotte zu stabilisieren, um ein erneutes Aufziehen der Schmutzpartikel auf die Faser zu vermeiden;
- 4) die Tensidadsorption an der Faser zu verringern.

Um Aufschluß über das Leistungsvermögen und die Eignung einzelner Produkte als Detergensgerüststoff zu erhalten, bestimmt man zweckmäßig ihre Verhaltensweise und ihren Wirkungsgrad beim Waschprozeß. Damit wird sichergestellt, daß alle an der Gerüststoffwirkung beteiligten Faktoren qualitativ und quantitativ Berücksichtigung finden.

Bekannte Detergensgerüststoffe sind Alkaliphosphate und -polyphosphate, aber auch die wasserunlöslichen Natrium-Aluminiumsilikate (Zeolithe A und X). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird als Alkali-
5 phosphat vorzugsweise Natriumtripolyphosphat eingesetzt, das unter den Detergensgerüststoffen eine bevorzugte Stellung einnimmt, da es alle vorgenannten Bedingungen erfüllt, wobei sich in Kombination mit Detergentien (Tensiden) in Bezug auf die Waschwirkung
10 synergistische Effekte ergeben. Infolgedessen stellt Natriumtripolyphosphat heute in allen Fein-, Grob- und Buntwaschmitteln den wesentlichsten Detergensgerüststoff dar. Der Gehalt der bekannten Waschmittel an diesem Gerüststoff liegt im Bereich von 25 - 65 Gew%
15 und bei Reinigungsmitteln sogar teilweise bis zu 90 Gew%.

Infolge des erheblichen Verbrauchsanstieges phosphathaltiger Wasch- und Reinigungsmittel, sowohl im Haushalt als auch im Gewerbe, hat sich der Gehalt der natürlichen
20 Gewässer an diesen Phosphaten erhöht. Bei der Diskussion über die Ursachen der zunehmenden Gewässereutrophierung wurde in letzter Zeit den wasserlöslichen Phosphatsalzen die Eigenschaft zugesprochen, das Wachstum bestimmter Algenspezies unter bestimmten Bedingungen zu fördern und
25 somit zur Eutrophierung der Gewässer beizutragen, wodurch der Sauerstoffhaushalt der Gewässer erheblich gestört wird. Daher wird von verschiedenen Seiten versucht, phosphorfremde Ersatzstoffe für die bisher in Waschmittelformulierungen verwendeten Detergensgerüstsubstanzen zu entwickeln oder durch Kombination von Alkalipolyphosphaten
30 mit geeigneten anderen Detergensgerüststoffen eine Reduzierung des Gesamtphosphor-Gehaltes der Waschmittelformulierung zu erreichen.

- Die bekannten und auch die erfindungsgemäßen Waschmittel enthalten weiterhin verschiedene Waschlhilfsstoffe, die vielfach auch als Detergensgerüststoffe angesehen werden, z. B. Alkalicarbonate, -borate, -bicarbonate, -silikate, 5 Nitrilotriessigsäure, Citronensäure, Oxydiessigsäure ($\text{HOOC-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-COOH}$), Oxydibernsteinsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure, Polyacrylsäure, Polymaleinsäure.
- 10 Die vorgenannten Substanzen und auch die Zeolithe haben sich nicht als in jeder Beziehung befriedigend erwiesen, da sie entweder eine zu starke Komplexbildung mit Schwermetallen und Übergangsmetallen zeigen, wodurch auf dem Wege der direkten Sequestrierung oder nachträglichen Re-
- 15 mobilisierung des Flußsedimentes Schwermetalle in Oberflächengewässern angereichert werden und dadurch in das Trinkwasser gelangen können oder indem sie nicht in ausreichendem Maße die eingangs erwähnten, von guten Detergensgerüststoffen zu erwartenden Eigenschaften be-
- 20 sitzen und dadurch keine zufriedenstellenden Waschergebnisse liefern. Außerdem mangelt es teilweise an wirtschaftlichen Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen.
- 25 In der DE-PS 25 45 611 wird die Verwendung von "Imidobissulfaten" der allgemeinen Formel $(\text{MSO}_3)_2\text{NM}'$, worin $\overset{\cdot}{\text{M}}$ ein Alkali- oder Ammonium-Kation und M' ein Wasserstoffatom oder ein Alkali- oder Ammonium-Kation bedeuten, als Detergensgerüststoff vorgeschlagen. Die
- 30 korrekte Bezeichnung ist jedoch Imidosulfonat, eine Substanz, die unter Formel c) auch Bestandteil unseres erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittels sein kann. Es wird dort zwar in Spalte 8 ohne näheren Nachweis behauptet, Trinatriumimidobissulfat ergebe praktisch die
- 35 gleiche Detergenswirkung wie Natriumtripolyphosphat,

doch geht aus unseren eigenen Vergleichsversuchen hervor (vergl. die nachfolgenden Beispiele 1 und 6), daß die Hinzufügung von Trinatriumimidodisulfonat zu einem Natriumtripolyphosphat enthaltenden, aber zeolithfreien Waschmittelansatz dessen Waschkraft kaum verbessert.

Weiterhin werden in der DE-AS 24 12837 Wasch- und Bleichmittel für Textilien vorgeschlagen, in denen ein Teil des Natriumtripolyphosphats durch Natrium-Aluminiumsilikate ersetzt wurde. Derartige Waschmittel (vergl. die nachfolgenden Beispiele 2 und 3) besitzen gegenüber solchen, die mit den vorgenannten Imidosulfonaten ausgestattet sind (vergl. die nachfolgenden Beispiele 4 bis 6), eine bessere Waschkraft. Jedoch stellen auch die Natrium-Aluminiumsilikate nicht die optimale Lösung für einen Detergensgerüststoff dar, da sie nur über eine ungenügende Dispergierwirkung und ein mäßiges Komplexiervermögen im Waschprozeß verfügen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, die Nachteile der bekannten Gerüststoffkombinationen zu überwinden, d. h. Kombinationen zu finden, die nicht nur in ihrer Waschkraft effektiver sind, sondern auch auf der Basis leicht zugänglicher Rohprodukte hergestellt werden können.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß diese Forderung erfüllt wird, wenn das Wasch- und Reinigungsmittel neben den üblichen Tensiden und Waschlösungsmitteln eine Gerüststoffkombination aus Alkaliphosphaten, Natrium-Aluminiumsilikaten und mindestens einer Verbindung eines Derivats der Hydroxylamindisulfonsäure, Nitridsulfonsäure und/oder Imidosulfonsäure entsprechend den eingangs aufgezählten Formeln gemäß a), b) und c) enthält.

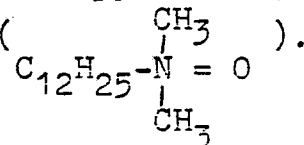
Das Wasch- und Reinigungsmittel der Erfindung enthält als Tenside bevorzugt solche anionischer, zwitterionischer (ampholytischer) oder nichtionischer Natur.

- 5 Unter anionischen Tensiden sind die wasserlöslichen Salze höherer Fettsäuren oder Harzsäuren, wie Natrium- oder Kaliumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Rüböl sowie von Talg und Gemischen davon zu verstehen. Weiterhin zählen dazu höhere alkylsubstituierte, aromatische
- 10 Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylrest, Alkylnaphthalinsulfonate, Alkyltoluolsulfonate, Alkylxylolsulfonate oder Alkylphenolsulfonate; Fettalkoholsulfate ($R-CH_2-O-SO_3Na$; $R = C_{11-17}$) oder Fettalkoholethersulfate, wie Alkali-Laurylsulfat oder
- 15 Alkalihexadecylsulfat, Triethanolaminlaurylsulfat, Natrium- oder Kaliumoleylsulfat, Natrium- oder Kaliumsalze von mit 2 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxyliertem Laurylsulfat. Weitere geeignete anionische Tenside sind sekundäre lineare Alkansulfonate sowie α -Olefinsulfonate mit einer
- 20 Kettenlänge von 12 - 20 C-Atomen.

Unter nichtionischen Tensiden sind solche Verbindungen zu verstehen, die eine organische, hydrophobe Gruppe sowie einen hydrophilen Rest aufweisen, z. B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen oder höheren Fett-

25 alkoholen mit Ethylenoxid, die Kondensationsprodukte von Polypropylenglykol mit Ethylenoxid oder Propylenoxid, die Kondensationsprodukte von Ethylenoxid mit dem Reaktionsprodukt aus Ethylendiamin und Propylenoxid, sowie lang-

30 kettige tertiäre Aminoxide (



Schließlich umfassen Tenside mit zwitterionischem (ampholytischem) Charakter folgende Verbindungen:

Derivate von aliphatischen, sekundären und tertiären Aminen oder quaternären Ammoniumverbindungen mit 8 bis
5 18 C-Atomen und einer hydrophilen Gruppe im aliphatischen Rest, wie z. B. Natrium- β -dodecylaminopropionat, Natrium- β -dodecylaminopropansulfonat, 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylamino)-propan-1-sulfonat oder Fettsäureaminoalkyl-N,N-dimethylacetobetain, wobei die Fettsäure 8 bis 18 C-Atome
10 und der Alkylrest 1 - 3 C-Atome enthält.

Eine praktisch bewährte Waschmittelformulierung gemäß der Erfindung enthält als Tensid beispielsweise Dodecylbenzolsulfonat, gehärtete Talgseife und/oder mit 12 Mol-
15 äquivalenten Ethylenoxid ethoxylierten Talgfettalkohol.

Waschhilfsstoffe gemäß der Erfindung umfassen Produkte wie die Alkali- oder Ammoniumsalze der Schwefelsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Alkylen-, Hydroxy-
20 alkylen- oder Aminoalkylenphosphonsäure sowie Bleichmittel, Stabilisatoren für Peroxidverbindungen (Bleichmittel) und wasserlösliche organische Komplexbildner.

Im einzelnen gehören zu den Bleichmitteln Natriumperborat-
25 mono- oder tetrahydrat, die Alkalisalze der Peroxomono- oder Peroxodischwefelsäure, die Alkalisalze der Peroxodiphosphorsäure ($H_4P_2O_8$). Als Stabilisator für diese Bleichmittel fungiert z. B. wasserlösliches, gefälltes Magnesiumsilikat. Organische Komplexbildner sind die
30 Alkalisalze der Iminodiessigsäure, Nitrolitriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und Nitrilotrismethylenphosphonsäure.

Waschhilfsstoffe, die das Schmutztragevermögen von
Waschflotten erhöhen, wie Carboxymethylcellulose,
Carboxymethylstärke, Methylcellulose oder Copolymere
von Maleinsäureanhydrid mit Methylvinylether, Schaum-
5 regulatoren, wie Mono- und Dialkylphosphorsäureester
mit 16 bis 20 C-Atomen im Alkylrest sowie optische Auf-
heller, Disinfizienzien und/oder proteolytische Enzyme
können ebenfalls zusätzliche Bestandteile des Wasch-
und Reinigungsmittels sein.

10

Beispiele

Die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Gerüststoffkombi-
15 nationen wurde anhand von Waschversuchen ermittelt. Die
Testreihen und deren Vergleichsversuche sind in den Ta-
bellen 1 und 2 wiedergegeben.

Die Waschversuche wurden mit einem Standard-Baumwollge-
20 webe mit Krefelder Anschmutzung in einem Launderometer
bei einer Waschflottentemperatur von 95° C durchgeführt.
Standard-Gewebe mit Krefelder Anschmutzung sind in
dem Buch von Kurt Lindner "Tenside, Textilhilfsmittel,
Waschrohstoffe", Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft
25 Stuttgart (1964), Band II. Seite 1837, definiert.

Das Waschwasser besaß 18° dH und einen pH-Wert von 10,
der durch Zugabe von Natronlauge in die Waschflotte
30 eingestellt wurde. Die Waschzeit betrug 30 Minuten und
das Flottenverhältnis, gekennzeichnet durch das Verhält-

nis von (kg) Waschgut zu (Liter) Waschflotte, 1 : 25
in Gegenwart von 10 Stahlkugeln. Die Waschmitteldosisierung betrug bei allen Versuchen 5,0 g/l.

- 5 Das Waschmittel hatte bei allen Versuchen folgende Grundzusammensetzung:

| | <u>Verbindung</u> | <u>Gew%</u> |
|----|-----------------------------------|-------------|
| 10 | <u>Tenside:</u> | |
| | Dodecylbenzolsulfonat | 5,0 |
| | Talgfettalkohol 12EO | 3,0 |
| | Talgseife | 3,0 |
| 15 | <u>Waschhilfsetoffe:</u> | |
| | Magnesiumsilicat | 2,0 |
| | Natriumsilicat | 3,0 |
| | Na-perborat-tetrahydrat | 20,0 |
| | Carboxymethylcellulose | 1,5 |
| 20 | Ethylendiamintetra- essigsäure | 0,2 |
| | | <u>37,7</u> |

Nach Ablauf der vorgeschriebenen Waschzeit wurde das
Standard-Baumwolgewebe einmal heiß und einmal kalt mit
25 Wasser gleicher Härte gespült und anschließend der Weiß-
grad mit dem Farbmeßgerät RFC3 der Firma Zeiss bei 530 nm
gemessen. Die Waschkraft der Waschflotte wurde nach der
Differenzmethode ermittelt, die sich aus folgender
Gleichung ergibt:

30

$$\% WK = \% WG_g - \% WG_p$$

worin bedeuten

- 5 % WK = % Waschkraft
 % WG_g = % Weißgehalt des gewaschenen Stoffes
 % WG_u = % Weißgehalt des ungewaschenen Stoffes

Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

- 10 Beim Vergleich der Waschkraft in den Tabellen 1 und 2 wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Waschmittel im Vergleich zu den bekannten Präparaten einen höheren Weißgrad erreichen.

Tabelle 1

| Detergensgerüststoffe (Gew%) | 1 (%) | 2 (%) | 3 (%) | 4 (%) | 5 (%) | 6 (%) | 7 (%) |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Na}_5\text{F}_3\text{O}_{10}$ | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | 20,0 | - |
| Zeolith A | - | 10,0 | 18,0 | - | - | - | - |
| (a) $\text{NaON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ | - | - | - | 20 | - | - | - |
| (b) $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ | - | - | - | - | 20 | - | - |
| (c) $\text{NaN}(\text{SO}_3\text{Na})_2$ | - | - | - | - | - | 20 | - |
| 15 Gew%(b) + 85 Gew%(c) | - | - | - | - | - | - | - |
| 85 Gew%(b) + 15 Gew%(c) | - | - | - | - | - | - | - |
| Rest auf 100 Gew% sind Grundzusammensetzung und übl. Waschliffrstoffe (Na_2SO_4 , Opt. Aufheller, Enzyme, usw.) | | | | | | | |
| % Waschkraft | 26,0 | 28,8 | 29,4 | 27,5 | 27,0 | 27,0 | 16,5 |

Tabelle 2

| Detergensgerüststoffe (Gew%) | Beispiele (Erfindung) | | | | | | | | | |
|--|-----------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 8 (%) | 9 (%) | 10 (%) | 11 (%) | 12 (%) | 13 (%) | 14 (%) | 15 (%) | 14 (%) | 15 (%) |
| Na ₅ P ₃ O ₁₀ | 10,0 | 10,0 | 10,0 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Zeolith A | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| a) NaON(SO ₃ Na) ₂ | 10 | - | - | 20 | - | - | - | - | - | - |
| b) N(SO ₃ Na) ₃ | - | 10 | - | - | 20 | - | - | - | - | - |
| c) NaN(SO ₃ Na) ₂ | - | - | 10 | - | - | 20 | - | - | - | - |
| 15 Gew%(b) + 85 Gew%(c) | - | - | - | - | - | - | 20 | - | 20 | - |
| 85 Gew%(b) + 15 Gew%(c) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 20 |
| Rest auf 100 Gew% sind Grundzusammensetzung u. übl. Waschhilfsstoffe(Na ₂ SO ₄ , Opt. Aufheller, Enzyme, usw.) | | | | | | | | | | |
| % Waschkraft | 31,0 | 31,4 | 30,9 | 36,0 | 35,8 | 35,4 | 35,0 | 36,0 | 35,0 | 36,0 |

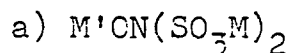
5 Wasch- und Reinigungsmittel

Patentansprüche

10

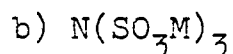
1) Wasch- und Reinigungsmittel mit 2 - 20 Gew% mindestens eines Tensides, 5 - 30 Gew% eines Natrium-Aluminium-Silikates und 5 - 24 Gew% eines Alkali-phosphates als Detergensgerüststoffe, sowie mit
15 30 - 80 Gew% Waschhilfsstoffen, gekennzeichnet durch einen Gehalt von zusätzlich 3 - 40 Gew% mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus Derivaten der Hydroxylamindisulfonsäure der Formel

20



Derivaten der Nitridosulfonsäure der Formel

25



. und Derivaten der Imidosulfonsäure der Formel

30

als Detergensgerüststoff, wobei M' ein H-, Na- oder K-Atom oder die NH_4 -Gruppe und M ein Na- oder K-Atom oder die NH_4 -Gruppe bedeuten.

35

2) Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Kombination von Verbindungen gemäß b) und c).



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

C035137
Nummer der Anmeldung

EP 81 10 0934.9

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³) |
|------------------------|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch |
| D | <u>DE - C3 - 2 545 611</u> (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) -- | C 11 D 1/12 C 11 D 3/08 C 11 D 3/12 |
| D | <u>DE - B2 - 2 412 837</u> (HENKEL KGaA) -- | |
| A | <u>DE - A1 - 2 632 352</u> (PROCTER & GAMBLE) -- | |
| A | <u>DE - A - 2 222 993</u> (UNILEVER N.V.) -- | |
| A | <u>FR -A1 - 2 271 283</u> (HOECHST AG) & <u>DE - A1 - 2 423 391</u> ---- | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 11 D 1/12 C 11 D 3/00 |
| | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | |
| Recherchenort | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
| Berlin | 30-03-1981 | SCHULTZE |