

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84104535.4

51 Int. Cl.³: **C 11 D 17/00**
C 11 D 17/06

22 Anmeldetag: 21.04.84

30 Priorität: 02.05.83 DE 3315950

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.84 Patentblatt 84/49

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

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

72 Erfinder: Kruse, Hans
Am Hallenbad 44
D-4052 Korschenbroich(DE)

72 Erfinder: Witthaus, Martin, Dr.
Burmüllerstrasse 7
D-4000 Düsseldorf(DE)

72 Erfinder: Altenschöpfer, Theodor, Dr.
Einsteinstrasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)

72 Erfinder: Schumann, Klaus, Dr.
Keplerstrasse 33
D-4006 Erkrath 2(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten.

57 a) Partielles Hydratisieren von 10 bis 60 Gewichtsteilen eines wasserfreien Natriumtripolyphosphats bis zur Ausbildung von 30 bis weniger als 80 Molprozent Tripolyphosphat-Hexahydrat,

b) Vermischen des Teilhydrats mit 20 bis 70 Gewichtsteilen eines pulverförmigen und im wesentlichen wasserfreien Natriumsilikats ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 4$),

c) Besprühen des Gemisches mit Wasser oder wäßriger Silikatlösung,

d) Granulierung durch Bewegen mit anschließender Durchkristallisation, wobei gegebenenfalls weitere Reinigungsmittelbestandteile, Bleichmittel oder Enzyme zuge-mischt werden können, sowie Zusatz von 1 bis 5 Gewichtsprozent Natriumacetat oder 0, 5 bis 3 Gewichtsprozent Dicalciumphosphat-dihydrat bzw. einem Gemisch davon als Tablettierungshilfsmittel führt durch Verpressen unter einem Druck von mehr als 70 kp/cm^2 zu mechanisch festen Reinigungsmitteltabletten hoher Auflösungsgeschwindigkeit.

EP 0 126 963 A1

-7-

4000 Düsseldorf, den 29. April 1983
Henkelstraße 67

0126963
HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

Dr. Wf/Ne

P a t e n t a n m e l d u n g
D 6746 EP

"Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltabletten, insbesondere zur
5 Verwendung zum maschinellen Geschirrspülen.

Pulver-, granulat- oder tablettenförmige Reinigungsmittel für Geschirr in Geschirrspülmaschinen bestehen im wesentlichen aus Natriumtripolyphosphat, Alkalisilikat, meist
10 Alkalimetasilikat, und gegebenenfalls aus einem schwach schäumenden, vorzugsweise chlorstabilen, nichtionischen Tensid sowie Bleichmitteln, vorzugsweise solchen, die in wäßriger Lösung Chlor abgeben. Sie dienen vor allem der Erleichterung der Entfernung von Flecken von Tee, Kaffee
15 oder Obstsaften.

Die Mittel sind wegen ihres hohen Gehaltes an Alkalisilikaten und Natriumtripolyphosphat stark alkalisch. Ihre Gebrauchslösungen haben einen pH-Wert von etwa 11 bis 12.
20 Dabei ist ein Zusatz von Natriumhydroxid nicht vorgesehen, weil bei den in Haushaltsgeschirrspülmaschinen üblichen Kontaktzeiten die dann zu hohe Alkalinität Porzellan, Aufglasurdekors und Gläser angreifen würde. Man bezeichnet diesen Angriff als Korrosion. Silikat dagegen unterstützt
25 die Reinigungskraft des Tripolyphosphats synergistisch und hemmt in bestimmten Konzentrationen im Gesamtgemisch Tripolyphosphat/Silikat die Korrosion.

Die Herstellung der bekannten Mittel erfolgt im allgemeinen nach üblichen Herstellungsverfahren, wie Mischen oder
30 Granulieren. Die Anwendung erfolgt in Pulver- oder

...

Granulatform in ebenfalls üblichen Konzentrationen, d. h. in Mengen von etwa 30 bis 50 g pro Maschinenfüllung.

Derartige pulver- oder granulatförmige Mittel sind beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften 23 50 295, 23 58 249 und 29 13 145 sowie in den deutschen Auslegeschriften 24 34 309 und 26 02 357 beschrieben.

Nach der französischen Patentschrift 1 472 680 hat man aus einfachen Mischungen der bekannten Reinigungsmittelbestandteile unter Zusatz eines Tablettierungshilfsmittels und unter Anwendung eines Preßdruckes von etwa 70 bis 1000 kg/cm² scheibenähnliche Tabletten, beispielsweise mit einem Durchmesser von 3 cm, einer Dicke von 1,2 cm und einem Gewicht von etwa 12 g, woraus sich eine Dichte von mehr als 1,4 g/cm³ errechnen läßt, hergestellt. Mit etwa 4 dieser Tabletten erreicht man praktisch den gleichen Erfolg wie mit einer pulverförmigen Reinigungsmittelfüllung von 50 g pro Maschinenlauf.

20

Tabletten der vorstehend genannten Art sind auch in der deutschen Offenlegungsschrift 28 57 001 beschrieben. Sie werden ebenfalls durch Verpressen der bloßen Mischungen der Bestandteile unter Anwendung entsprechender Drücke hergestellt. Anstelle des pH-Wertes wird dort die Alkalinität dadurch bestimmt, daß man feststellt, wieviel n-Salzsäure erforderlich ist, um den pH-Wert einer Lösung von 100 g des Reinigungsmittels in Wasser auf pH 9 zu senken und vergleicht, für welche Menge Natriumhydroxid, in der gleichen Menge Wasser gelöst, die gleiche Menge n-Salzsäure benötigt wird. Das Ergebnis wird als "Alkalinitätsäquivalent" bezeichnet. Die Werte liegen wie bei den bekannten Geschirreinigungsmitteln im allgemeinen über 15 g NaOH, bezogen auf 100 g Reinigungsmittel.

...

Die jeweilige Druckhöhe und die daraus resultierende Dichte der Tabletten wird stets durch den erforderlichen Kompromiß zwischen Festigkeit und Auflösungsgeschwindigkeit der Tabletten bestimmt. Weitere auf diese Eigenschaften Einfluß nehmende Faktoren sind die Natur der Bestandteile selbst und geeignete Tablettierungshilfsmittel.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß man zu Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen kommt, die nicht nur eine gute mechanische Festigkeit, sondern vor allem eine hohe Auflösungsgeschwindigkeit besitzen, wenn man bei ihrer Herstellung die alkalisch reagierenden Bestandteile zunächst granuliert und erst dann unter Zusatz von Tablettierungshilfsmitteln, gegebenenfalls in Mischung mit weiteren Bestandteilen verpreßt. Dabei werden Preßdrucke von mehr als 70 kp/cm^2 angewendet.

Ein besonders gut geeignetes Verfahren zum Granulieren und Mischen, das das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Tabletten einleitet, ist in allen Einzelheiten in der deutschen Offenlegungsschrift 29 13 145 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher bevorzugt ein Verfahren zur Herstellung von zur Verwendung in Geschirrspülmaschinen geeigneten alkalischen Reinigungsmitteltabletten an sich bekannter Zusammensetzung unter Anwendung von Preßdrucken von mehr als 70 kp/cm^2 , das dadurch

...

gekennzeichnet ist, daß man ein vollständig auskristallisiertes Granulat mit einem Schüttgewicht von 800 bis 1200, vorzugsweise 850 bis 1100 g/l, gewonnen durch (a) partielles Hydratisieren von 10 bis 60, vorzugsweise 25 bis 40

5 Gewichtsteilen, eines wasserfreien Natriumtripolyphosphats, das zu 60 bis 100 % aus einem solchen der Phase II besteht und eine mittlere Korngröße von 0,05 bis 0,5 mm aufweist, in einem kontinuierlich arbeitenden Mischer (1. Mischstufe) innerhalb einer mittleren Verweilzeit von 0,2 bis

10 5 Sekunden mit einer solchen Wassermenge, wie zur Ausbildung von 30 bis weniger als 80 Mol-% Tripolyphosphat-Hexahydrat erforderlich ist und gleichzeitig solchem mechanischen Bearbeiten des Mischguts, daß mindestens 85 Gew.-% davon eine Korngröße von über 0,2 mm und weniger

15 als 2 Gew.-% eine Korngröße von weniger als 0,1 mm aufweisen, (b) Vermischen des Teilhydrates nach einer Verweilzeit außerhalb des Mixers von 5 bis 60 Sekunden in einem Granulationsmischer (2. Mischstufe), gegebenenfalls zusammen mit bis zu 25 Gewichtsteilen eines Granulierhilfsmittels mit 20 bis 70, vorzugsweise 30 bis 50

20 Gewichtsteilen eines pulverförmigen, im wesentlichen wasserfreien Natriumsilikats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ bis $1 : 4$ und anschließendes Besprühen mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung von 0,5 bis 5

25 Gewichtsteilen Natriumsilikat-Lösung in 2 bis 12, vorzugsweise 5 bis 12 Gewichtsteilen Wasser und (c) Granulieren durch Bewegen des Behandlungsgutes mit anschließender Durchkristallisation, wobei man (d) gegebenenfalls weitere Reinigungsmittelbestandteile, Bleichmittel oder Enzyme

30 zumischt, danach (e) Tablettierhilfsmittel zusetzt, (f) in Tablettiermaschinenmatrizenbohrungen füllt und verpreßt.

Gleichzeitig mit der Zugabe des festen Natriumsilikats
35 oder im Anschluß daran können weitere Granulierhilfs-

...

mittel wie wasserfreies Natriumcarbonat, -bicarbonat, Natriumhydroxid oder Wasserglas, aber auch Wasser, Paraffinöl, das gleichzeitig als Schaumunterdrücker dienen kann, und/oder schwachschäumende nichtionische Tenside
5 zugesetzt werden. Die Menge des Tensidzusatzes ist jedoch auf 0,1 bis 2, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gew.-% zu beschränken, da sonst bei Einsatz der Tabletten in die Geschirrspülmaschinen in Verbindung mit den Geschirrschmutzungen unerwünschtes Schäumen auftreten kann.

10

Als schwachschäumende nichtionische Tenside eignen sich die bekannten Ethoxylierungsprodukte von langkettigen Alkoholen und Alkylphenolen, wobei zur Verminderung der Schaumneigung die freie Hydroxylgruppe des Polyethylenglykoletherrestes durch Ether- oder Acetalgruppen bzw.
15 durch Polypropylenglykoletherreste substituiert sind. Geeignet sind ferner die Blockpolymere des Ethylenoxids mit Polypropylenoxid.

20 Als Bleichmittel kommen die Aktivsauerstoff abspaltenden Verbindungen wie Perborate, vorzugsweise in Verbindung mit Bleichaktivatoren wie z. B. Tetraacetylethyldiamin (TAED) oder Tetraacetylglykoluril (TAGU) oder Persäuren bzw. ihre Salze, z. B. das Magnesiumsalz der Mono-
25 perphthalsäure in Betracht. Bevorzugt werden jedoch Aktivchlor abspaltende Verbindungen wie die Salze von chlorsubstituierten Isocyanursäuren, insbesondere die reine Trichlorisocyanursäure selbst. Sie werden gegebenenfalls in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3,5
30 Gew.-%, bezogen auf das zu verpressende Gemisch, zugemischt.

Sofern keine Bleichmittel zugemischt werden, können zur Verbesserung der Reinigungsleistung Enzyme eingesetzt
35 werden, bevorzugt handelsübliche Amylasen in Mengen von 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,5 bis 1 Gew.-%.

Zur weiteren Verbesserung des äußeren Erscheinungsbildes der Reinigungsmittel kann man einen Teil des bleichmittelfreien Granulates mit bleichmittelstabilen Farbstoffen oder Farbpigmenten wie z. B. Phthalocyanin, anfärben und
5 dann etwa zusammen mit den Bleichmitteln, zumischen. Auch Duftstoffe, bekannte bakterizide und schmutzsuspendierende Mittel und Korrosionsinhibitoren können zugesetzt werden.

- 10 Das Mischen des vorgefertigten Granulats mit den übrigen Reinigungsmittelbestandteilen erfolgt in bekannten Mischvorrichtungen wie beispielsweise einem Lößigemischer.

Dem fertigen, granulathaltigen Gemisch werden als Tablet-
15 tierungshilfsmittel bevorzugt Natriumacetat in Mengen von 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-% und/oder Dicalciumphosphat-dihydrat in Mengen von 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf 100 % des gesamten Tablettengranulatgemisches, zugesetzt. Aber auch an-
20 dere bekannte Mittel, die die Verpreßbarkeit der Mittel und den Zerfall der Tabletten bei der Anwendung verbessern, können zugesetzt werden. Dazu gehören nicht-oberflächenaktive Alkalisalze ein- bis dreibasiger organischer Carbonsäuren, z. B. Citrate, Formiate, Benzoate,
25 Tartrate, Oxalate und dergleichen.

Das so vorbereitete Granulatgemisch läßt sich störungsfrei zu jeder gewünschten Form verpressen. Bevorzugt werden prismatische Preßlinge mit hexagonalem Querschnitt.
30 Ihr Volumen wird durch das gewünschte Tablettengewicht von etwa 20 g bestimmt.

...

Anbackungen an den Preßwerkzeugen treten nicht auf. Die erhaltenen Tabletten zerfallen auch nach längerer Lagerung einwandfrei.

- 5 Zum Verpressen des Granulatgemisches sind alle bekannten Excenter- und Rundläuferpressen geeignet, die zur Herstellung von Tabletten mit Durchmessern von etwa 1,0 cm und mehr eingesetzt werden können. Der Preßdruck muß bei vorgegebener Zusammensetzung so optimiert werden, daß die
- 10 erhaltenen Tabletten bei vorgegebenem Gewicht einerseits stabil genug sind, um beim Verpacken und Transport nicht beschädigt zu werden, andererseits bei der Anwendung aber schnell genug zerfallen. Dieses Optimum wird vom Fachmann üblicherweise durch routinemäßiges Ausprobieren ermit-
- 15 telt. Die Dichte der Tabletten ist dann - bei vorgegebener Mischung - eine Folge des angewendeten Preßdrucks. Beim Verpressen der erfindungsgemäßen Tablettenbestandteile hat sich ein Preßdruck von 800 bis 1500, vorzugsweise 950 bis 1050 kp/cm² als optimal erwiesen.

20

- Die nach diesem Verfahren erhaltenen Tabletten weisen eine Dichte von durchschnittlich 1,6 g/cm³ auf, besitzen neben einer hohen mechanischen Stabilität eine gleichmäßige poröse Struktur mit großer innerer Oberfläche. Sie
- 25 zerfallen daher bei der Anwendung in der Geschirrspülmaschine besonders schnell und lassen sich schneller in die Maschinen einspülen als das zur Tablettierung verwendete granulatförmige Reinigungsmittel.

- 30 Die erfindungsgemäßen Tabletten können in Kombination mit dem eingesetzten Phosphat noch andere anorganische Phosphataustauschstoffe enthalten. Zu den bevorzugten

...

anorganischen Phosphataustauschstoffen gehören die synthetisch hergestellten Zeolithe vom Typ NaA oder NaX, wie sie beispielsweise in den US-amerikanischen Patentschriften 2,882,243 und 2,882,244 beschrieben sind. Sie werden in Mengen von 3 bis 30, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-% eingesetzt und in der 2. Mischstufe zugegeben. Neben ihrer reinigungsverstärkenden Wirkung zeigen die Zeolithe eine zusätzliche korrosionsinhibierende Wirkung in bezug auf Dekorglasuren auf Porzellan oder Keramik, die über die der bekannten Tripolyphosphat/Metasilikat-Mischungen hinausgeht. Die erfindungsgemäßen Tabletten besitzen neben der mechanischen Stabilität auch eine ausgezeichnete Chlorstabilität, obgleich der Wassergehalt der Tabletten ca. 10 Gew.-% beträgt.

15

20

25

30

...

B E I S P I E L EBeispiel 1

41,7 Gew.-% wasserfreies Natriummetasilikat und 38,6
5 Gew.-% Natriumtripolyphosphat wurden in Gegenwart von 6,7
Gew.-% wasserfreiem Natriumcarbonat mit 4,0 Gew.-% Wasser-
glas 37/40 und 0,2 Gew.-% weißem Paraffinöl mit einem
Flammpunkt von 210 °C nach dem in der deutschen Auslege-
schrift 29 13 145 ausführlich beschriebenen Verfahren
10 granuliert, in einem Lödigemischer mit 3,0 Gew.-% eines
durch Phthalocyaninzusatz blau gefärbten gleichen Granu-
lats ("Blausprenkel"), 1,0 Gew.-% Trichlorisocyanursäure
und 2,0 Gew.-% Natriumacetat sowie 1,0 Gew.-% Dicalcium-
phosphat-dihydrat vermischt. Jeweils 20 g dieser Mischung
15 wurden über einen Vorratstrichter kontinuierlich nachein-
ander in eine regelmäßige Sechseckmatrizenbohrung einer
Excenter-Tablettiermaschine vom Typ Exakta 31 der Firma
Fette eingefüllt und mit einem Preßdruck von 1000 kp/cm²
zu Preßlingen (= Tabletten) mit einer Dichte von rund
20 1,4 g/cm³ verpreßt.

Sie waren von feiner und gleichmäßig gekörnter Struktur
und von großer Stabilität. Ihre Einspülzeit über einen
mit einem Gitter versehenen Dosierkasten in einer Haus-
25 haltsgeschirrspülmaschine vom Typ Miele G 5035 betrug 25
Minuten und damit zwei Minuten weniger als die Einspül-
zeit der gleichen Gewichtsmenge des unverpreßten Reini-
gungsmittels gleicher Zusammensetzung, jedoch ohne
Tablettierungshilfsmittel.

30

Beispiele 2 - 6

In entsprechender Weise wie in Beispiel 1 angegeben, wur-
den weitere Tabletten hergestellt, deren Zusammensetzung,
Kenndaten und Eigenschaften in der nachfolgenden Tabelle
35 wiedergegeben sind.

...

T A B E L L E

5	Zusammensetzung Gew.-%	Beispiel Nr.	2	3	4	5	6
10	a) Granulat aus						
	Natriummetasilikat, wasserfrei		44,1	44,1	46,3	41,4	40,0
	Natriumtripolyphosphat		36,6	36,6	34,3	38,0	32,0
	Natriumcarbonat, wasserfrei		6,7	6,7	6,7	6,6	6,4
	Wasserglas 37/40		4,0	4,0	4,0	3,9	3,8
	weißes Paraffinöl		0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
	Zeolith NaA		-	-	-	-	5,0
	Wasser		Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
20	b) Zusatz von						
	Natriumacetat		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Dicalciumphosphat- dihydrat		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	"Blausprenkel"		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Trichlorisocyanursäure		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
25	"Alkalinitätsäquivalent"		27,37	19,96	21,8	27,56	26,63
	in g NaOH/100 g Reiniger						
	Dichte in g/cm ³		1,4082	1,4061	1,420	1,3968	1,4112
	Gewicht in g		19,95	19,89	20,60	19,60	20,05
30	Einspülzeit Tablette (in Minuten)		21	24	26	22	25
	Einspülzeit Granulat (in Minuten)		26	28	30	29	31

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Reinigungsmitteltablet-
ten für das maschinelle Geschirrspülen durch Granulie-
5 ren der alkalisch reagierenden Bestandteile, Zusatz von
Tablettierungshilfsmitteln und gegebenenfalls weiteren
Bestandteilen und anschließendem Verpressen.
2. Verfahren nach Anspruch 1 unter Anwendung von Preß-
10 drucken von mehr als 70 kp/cm².
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeich-
net, daß man ein vollständig auskristallisiertes Granu-
lat mit einem Schüttgewicht von 800 bis 1200, vorzugs-
15 weise 850 bis 1100 g/l, gewonnen durch (a) partielles
Hydratisieren von 10 bis 60 Gewichtsteilen eines was-
serfreien Natriumtripolyphosphats mit einer solchen
Wassermenge, wie zur Ausbildung von 30 bis weniger als
80 Mol-% Tripolyphosphat-Hexahydrat erforderlich ist,
20 (b) Vermischen des Teilhydrates nach einer Verweilzeit
von 5 bis 60 Sekunden mit 20 bis 70 Gewichtsteilen
eines pulverförmigen, im wesentlichen wasserfreien Na-
triumsilikats der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$
bis $1 : 4$ und anschließendes Besprühen mit Wasser oder
25 einer wäßrigen Natriumsilikat-Lösung, (c) Granulieren
durch Bewegen des Behandlungsgutes mit anschließender
Durchkristallisation, wobei man (d) gegebenenfalls
weitere Reinigungsmittelbestandteile, Bleichmittel oder
Enzyme zumischt, danach (e) Tablettierungshilfsmittel zu-
30 setzt, (f) in Tablettiermaschinenmatrizenbohrungen
füllt und verpreßt.

...

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Preßdrucke von 800 bis 1500, vorzugsweise 950 bis 1050 kp/cm² anwendet.
- 5 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tablettierungshilfsmittel 1 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf 100 % des gesamten Tablettengranulatgemisches, Natriumacetat zusetzt.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tablettierungshilfsmittel 0,5 bis 3, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Gew.-%, bezogen auf 100 % des gesamten Tablettengranulatgemisches, Dicalciumphosphat-
- 15 dihydrat zusetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus Natriumacetat und Dicalciumphosphat-dihydrat zusetzt.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere Reinigungsmittelbestandteile farbgebende Bestandteile zusetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

01 26963

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 4535

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	EP-A-0 002 293 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Seite 13, Beispiel 1; Ansprüche 1, 3 *	1,2,5	C 11 D 17/00 C 11 D 17/06
D,A	DE-A-2 913 145 (HENKEL KGaA) * Anspruch 1 *		
D,A	DE-A-2 857 001 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Ansprüche 1-10 *		
A	US-A-3 417 024 (S. GOLDWASSER) * Ansprüche 1, 3, 11 *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			C 11 D 17/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 26-07-1984	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 : mündliche 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			