

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/012451 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

CIID H/00 (2006.01) CIID 3/39 (2006.01)
CIID 3/37 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007293

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2006 (25.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 035 916.7 28. Juli 2005 (28.07.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORCHERS, Georg [DE/DE]; Lessingstrasse 6a, 61231 Bad Nauheim (DE). SCHOTTSTEDT, Andreas [DE/DE]; Schmelzweg 17, 65719 Hofheim (DE). WESSLING, Michael [DE/DE]; An der Kander 8, 79400 Kandern (DE).

(74) Anwälte: MIKULECKY, Klaus usw.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

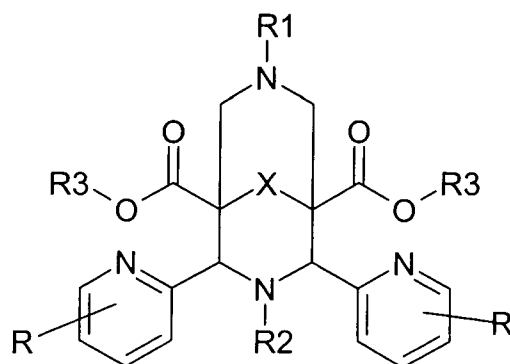
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF BLEACHING CATALYST GRANULES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLEICHKATALYSATOR-GRANULATEN



(1)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of bleaching catalyst granules, containing a bleaching catalyst, an acidic polymer, a support material and optionally further adjuncts, characterised in that a fluid bed is formed from the support material in a fluidised bed apparatus, an aqueous solution or dispersion is added to the fluid bed, containing the bleaching catalyst, the acidic polymer, and optionally the further adjuncts which is then granulated and dried. The method is particularly suitable for bleaching catalysts of formula (1), where R, R¹, R², R³ and X have the meanings given in the description.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren beansprucht zur Herstellung von Bleichkatalysator-Granulaten enthaltend

einen Bleichkatalysator, ein saures Polymer, ein Trägermaterial sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Wirbelschichtapparatur aus dem Trägermaterial eine Wirbelschicht bildet, in diese Wirbelschicht eine wässrige Lösung oder Suspension eindosierte, die den Bleichkatalysator, das saure Polymer sowie gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe enthält, granuliert und trocknet. Dieses Verfahren eignet sich besonders für Bleichkatalysatoren der Formel (1) wobei R, R¹, R², R³ und X die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben.

WO 2007/012451 A1

Beschreibung

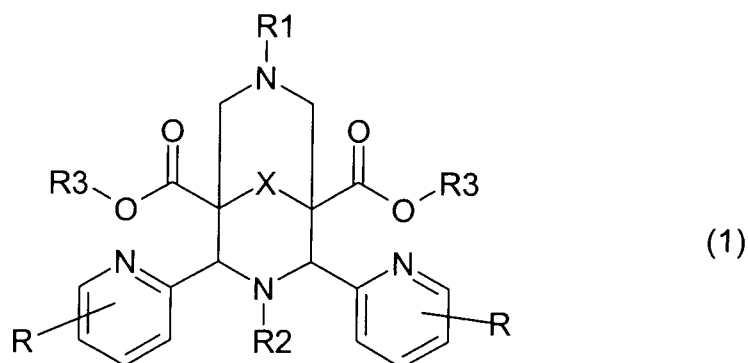
Verfahren zur Herstellung von Bleichkatalysator-Granulaten

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, enthaltend einen Bleichkatalysator und eine saure Komponente, sowie gegebenenfalls weitere Additive, wobei man eine wässrige Lösung oder Suspension, enthaltend einen Bleichkatalysator und eine saure Komponente in einer pneumatisch erzeugten Wirbelschicht granuliert und gleichzeitig trocknet.
- 10 Die Wirbelschichtgranulate zeichnen sich durch eine sehr gute Lagerstabilität, gleichmäßige Morphologie und hohe Abriebfestigkeit aus.

Der Einsatz von Bleichkatalysatoren in Wasch- und Reinigungsmittel ermöglicht bei geringen Einsatzkonzentrationen eine sehr effiziente Fleckentfernung auch bei

15 niedrigen Waschttemperaturen.

Verbindungen der Formel (1)



20

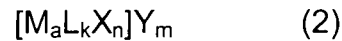
bzw. metallorganische Komplexverbindungen, die diese Verbindungen der Formel (1) als Ligand enthalten, sind sehr leistungsstarke Bleichkatalysatoren. In der Formel (1) bedeutet R Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxyl, C₁-C₄ Alkoxy, -NH-CO-H, -NH-CO-C₁-C₄-Alkyl, -NH₂, -NH-C₁-C₄-Alkyl, R¹ und R² unabhängig

25 voneinander C₁-C₄ Alkyl, C₆-C₁₀ Aryl oder eine Gruppe, die ein Heteroatom enthält, bevorzugt (CH₂)_z-2-Pyridyl, wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht; R³

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und X C=O oder -[C(R)₂]_y-, wobei y eine Zahl von 0 bis 3 und R Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

Die metallorganischen Komplexverbindungen sind durch Formel 2:

5



dargestellt,

wobei M Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Fe(II), Fe(III), Fe(IV),
 10 Fe(V), Co(I), Co(II), Co(III), Ti(II), Ti(III), Ti(IV), V(II), V(III), V(IV), V(V), Mo(II),
 Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI) und W(IV), W(V) und W(VI), bevorzugt Fe(II),
 Fe(III), Fe(IV), Fe(V),

L einen Liganden gemäß der Formel (1), bevorzugt Dimethyl-2,4-di-(2-pyridyl)-3-
 methyl-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7, diazabicyclo(3.3.1)nonan-9-one-1,5-dicarboxylat
 15 oder dessen protonierte Form,

X ein einfach, zweifach oder dreifach geladenes Anion oder ein neutrales Molekül,
 die mit M koordinieren können,

Y ein nicht-koordinierendes Gegenion
 und

20 a eine ganze Zahl von 1 bis 10

k eine ganze Zahl von 1 bis 10

n eine ganze Zahl von 0 bis 10

m eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten.

25 Die Herstellung der Liganden der Formel (1) sowie der Metallkomplexe der Formel
 (2) ist in WO 02/48301 beschrieben.

Die Verwendung dieser Komplexverbindungen in Form von Granulaten in
 Bleichmittel-Formulierungen wird in WO 02/ 066592 beschrieben. Die Herstellung
 30 der Granulate gemäß dieser Schrift erfolgt in der Weise, dass der
 Bleichkatalysator in Form eines trockenen Pulvers mit Natriumsulfat und einer
 wässriger Lösung eines Bindemittels, beispielsweise eines sauren Polymers wie

Sokalan® CP45 in einem high-speed Mischer vermischt wird und anschließend die feuchten Granulate im Fließbett getrocknet werden.

Ist der Katalysator dagegen aus einer wässrigen Lösung oder Suspension zu
5 konfektionieren, so kann sich eine Reihe von verfahrenstechnischen Schwierigkeiten ergeben.

Betrachtet man den Wasserhaushalt des Systems, so besteht die Gefahr, dass beim Eintragen der Katalysator-Lösung eine zu große Wassermenge in den Mischer gelangt und durch Überfeuchtung zum Verklumpen führt. Insbesondere ist
10 dies zu erwarten, wenn Trägermaterialien mit geringer Flüssigkeitsbeladungskapazität verwendet werden sollen, wie das genannte, besonders bevorzugte Natriumsulfat. Besser geeignete Trägermaterialien können z.B. Kieselsäuren, Bentonite, Zeolithe o.ä. sein, die aber meistens den Nachteil der Wasserunlöslichkeit oder andere Unverträglichkeiten (z.B. alkalischer pH-
15 Wert) aufweisen. Gleichwohl besteht auch bei diesen Trägerstoffen die Gefahr, dass die Beladungsgrenze überschritten wird und Verklumpungen und verstärkte Grobgutbildung auftritt.

Weitere Schwierigkeiten können sich bei der Auswahl des geeigneten Binders
20 ergeben. Zunächst erweist es sich vielfach als vorteilhaft, Granulate auf einen sauren pH-Wert einzustellen, um damit die alkalische Hydrolyse der Aktivkomponente in der Waschpulverformulierung zu reduzieren bzw. zu verhindern und damit die chemische Lagerstabilität deutlich zu verbessern. Besonders bevorzugt sind daher Binder, die neben der Binderfunktion auch die
25 Einstellung eines sauren pH-Werts ermöglichen. Gängig sind hierbei Polycarboxylate und deren Co-Polymere, wie z.B. das zuvor genannte Sokalan CP 45. Nachteilig ist, dass diese Produkte mit der gewünschten pH-Wert-Funktion häufig nur als wässrige Lösung verfügbar sind. Dieser Umstand hat zur Folge, dass sich die zuvor beschriebenen Schwierigkeiten zur Beherrschung des
30 Wasserhaushalts im Mischprozess verschärfen, da über die Binderlösung zusätzliche Wasseranteile in das System eingetragen werden.

Ein weiteres Problem kann sich ergeben, wenn die Katalysator-Lösung oder Suspension mit der Binderlösung als Flüssigmischung dosiert werden soll. Eine gemeinsame Dosierung als Mischung ist hier wünschenswert, da einerseits die verfahrenstechnische Komplexität reduziert wird und andererseits eine

5 gleichmäßige Granulatzusammensetzung mit optimaler Säureschutzfunktion erzielt wird. Wie aber auch aus anderen Stoffsystemen bekannt ist (z.B. Mischung von einigen Sokalan-Bindern mit kationischen Tensiden), können zwischen Katalysator-Lösung und Binder-Lösung massive Unverträglichkeiten auftreten. Dies kann sich durch direkte chemische Reaktion (z.B. erkenntlich an

10 Verfärbungen) äußern, aber auch durch Ausfällungen, Verklebungen etc., die eine Beherrschbarkeit des Granulierprozesses verhindern.

Betrachtet man schließlich die Erfordernisse an das fertige Granulat, das den Bleichkatalysator enthält, sind weitere Aspekte bei der Festlegung einer

15 Granulatformulierung zu berücksichtigen. Neben den Anforderungen an die chemischen Eigenschaften (z.B. Performance, Lagerstabilität) sind auch Anforderungen an die physikalischen Eigenschaften zu erfüllen. Hierbei ist eine problemlose Handhabung von großer Bedeutung, d.h. das Granulat soll z.B. eine geringe Verbackungsneigung, die häufig durch Feuchtigkeitsaufnahme verursacht

20 wird oder eine hohe Abriebstabilität aufweisen. Bei der Optimierung der Granulatzusammensetzung darf dabei jedoch nicht die Performance beeinträchtigt werden, was sich wiederholt im Widerspruch von Abriebstabilität und guter Auflösbarkeit zeigt.

25 Aufgabe war es daher, ein geeignetes Verfahren für eine verbesserte Granulatformulierung bereitzustellen. Dabei sollen einerseits die geschilderten verfahrenstechnischen Schwierigkeiten vermieden und ein stabiler, problemloser Prozess ermöglicht werden. Andererseits soll eine Formulierung hergestellt werden, die die beschriebenen Anforderungen an das Granulat erfüllt.

30

Es wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird durch ein Granulierverfahren, bei dem man eine wässrige Mischung aus Bleichkatalysator, saurer Komponente und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in einer

Wirbelschicht auf ein geeignetes Trägermaterial aufsprüht, granuliert und gleichzeitig trocknet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von
5 Bleichaktivator-Granulaten enthaltend einen Bleichkatalysator, ein saures Polymer, ein Trägermaterial sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe. Dieses Verfahren besteht darin, dass man in einer Wirbelschichtapparatur aus dem Trägermaterial eine Wirbelschicht bildet, in diese Wirbelschicht eine wässrige Lösung oder Suspension eindosiert, die den Bleichkatalysator, das saure Polymer
10 sowie gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe enthält, granuliert und trocknet.

Die so erhaltenen Granulate können anschließend nach an sich bekannten Verfahren noch mit einer Coatinghülle versehen werden.

15 Als Bleichkatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung kommen vorzugsweise die Verbindungen der Formel (1) wie oben definiert in Frage sowie die Metallkomplexe der obigen Formel (2), die die Verbindungen der Formel (1) als Ligand enthalten. Bevorzugt ist die Verbindung Dimethyl-2,4-di-(2-pyridyl)-3-methyl-7-(pyridin-2-yl-methyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one-1,5-
20 dicarboxylat.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten sauren Polymere sind bevorzugt wasserlösliche saure Polymere. Mit wasserlöslich ist gemeint, dass sie bei 20°C zu mehr als 5 g/l löslich sind. 1 %ige Lösungen dieser Polymere haben
25 einen pH-Wert < 7, bevorzugt < 5,5. Die eingesetzten Polymere haben üblicherweise ein Molekulargewicht im Bereich von 1000 bis 280 000, bevorzugt 1500 bis 150 000.

Bevorzugt sind polymere Polycarboxylate. Polymere Polycarboxylate können
30 Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl- oder Maleinsäure, ferner Copolymere dieser Säuren mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie Ethylen, Propylen oder Styrol, sowie die wasserlöslichen

Salze dieser Polymere sein. Besonders geeignet sind Polymere der Acrylsäure, modifizierte Polyacrylate, Copolymere der Acrylsäure und Maleinsäure, sowie Copolymere der Maleinsäure und Olefine. Derartige Polymere sind z.B. unter der Bezeichnung Sokalan® im Handel. Bevorzugt sind die Typen Sokalan CP 12S und
5 Sokalan CP 13S.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Trägermaterialien können anorganischer und/ oder organischer Natur sein.

Als anorganischer Träger geeignet sind feinkristalline, synthetische Zeolithe, 10 beispielsweise Zeolith A, X und/ oder P oder Mischungen dieser Zeolithe, ebenso amorphe Alkalisilikate oder kristalline Schichtsilikate, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsulfat, sowie Trinatriumcitrat oder Gemische dieser Trägersubstanzen. Ebenso geeignet sind Alkaliphosphate, die in Form ihrer alkalischen, neutralen oder sauren Natrium- oder Kaliumsalze vorliegen können. 15 Beispiele hierfür sind Trinatriumphosphat, Tetranatriumdiphosphat, Dinatriumdihydrogendiphosphat, Pentanatriumtriphosphat, so genanntes Natriumhexametaphosphat, oligomeres Trinatriumphosphat mit Oligomerisierungsgraden von 5 bis 1000, insbesondere 5 bis 50, sowie Gemische aus Natrium- und Kaliumsalzen. Ein bevorzugtes Trägermaterial ist Natriumsulfat.

20

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Bleichkatalysator-Granulate können, bezogen auf das fertige Granulat, 30 Gew.-% bis 99 Gew.-%, bevorzugt 50 Gew.-% bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 Gew.-% bis 88 Gew.-% Trägermaterial enthalten.

25

Die erfindungsgemäß hergestellten Bleichkatalysator-Granulate können als weitere Substanzen zusätzliche Bindemittel, saure Additive oder Granulierhilfsmittel enthalten.

30 Als Bindemittel kommen in Frage Cellulose und Stärke sowie deren Ether oder Ester, beispielsweise Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose (MC) oder Hydroxyethylcellulose (HEC) und die entsprechenden Stärkederivate, aber auch filmbildende Polymere, beispielsweise Polyacrylsäuren oder deren Salze.

Die Menge an Bindemittel, bezogen auf das fertige Granulat, kann 0 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-% betragen.

Als zusätzliches saures Additiv ist geeignet Schwefelsäure,

- 5 Natriumhydrogensulfat, Phosphorsäure, Natriumhydrogenphosphat, Phosphonsäuren und deren Salze, Carbonsäuren oder deren Salze, wie Zitronensäure in wasserfreier oder hydratisierter Form, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäure, Glutarsäureanhydrid, Adipinsäure, Adipinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Weinsäure,
- 10 Milchsäure, Mandelsäure, Brenztraubensäure, Salicylsäure, Ascorbinsäure, Fumarsäure, Retinoesäure, Benzoesäure, Kojisäure, Fruchtsäure, Äpfelsäure, Gluconsäure, Sulfonsäuren und Amidosulfonsäure.

Die Menge an saurem Additiv zusätzlich zu den erfindungsgemäß eingesetzten

- 15 und oben definierten sauren Polymeren, insbesondere zusätzlich zu den Sokalan-Typen ist so bemessen, dass der Anteil des sauren Additivs in dem fertigen Granulat ungefähr 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 6 Gew.-% beträgt.

- 20 Als Granulierhilfsmittel können anionische oder nichtionische Tenside oder Polyalkylenglykole eingesetzt werden. Bevorzugte anionische Tenside sind Alkalisalze, Ammoniumsalze, Aminsäuren und Salze von Aminoalkoholen von folgenden Verbindungen: Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylamid-sulfate und -ethersulfate, Alkylarylpolyethersulfate, Monoglyceridsulfate, Alkylsulfonate,
- 25 Alkylamidsulfonate, Alkylarylsulfonate, α -Olefinsulfonate, Alkylsulfosuccinate, Alkyläthersulfosuccinate, Alkylamidsulfosuccinate, Alkylsulfoacetate, Alkylpolyglycerin-carboxylate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphaten, Alkylsarcosinate, Alkylpolypeptidate, Alkylamidopolypeptidate, Alkylisethionate, Alkyltaurate, Alkylpolyglykoethercarbonsäuren oder Fettsäuren, wie Oleinsäure,
- 30 Ricinoleinsäure, Palmitinsäure, Kopraölsäuresalz oder hydrierte Kopraölsäuresalze. Der Alkylrest all dieser Verbindungen enthält normalerweise 8 bis 32, vorzugsweise 8 bis 22 C-Atome. Besonders bevorzugt sind lineare geradkettige Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit einer C_8 - C_{20} -, besonders

bevorzugt mit einer C₁₁₋₁₃-Alkylgruppe oder Arylsulfonate, beispielsweise Cumolsulfonat.

5 Als nichtionische Tenside können polyethoxylierte, polypropoxylierte oder polyglycerinierte Ether von Fettalkoholen, polyethoxilierte, polypropoxylierte und polyglycerinierte Fettsäureester, polyethoxylierte Ester von Fettsäuren und von Sorbit, polyethoxilierte oder polyglycerinierte Fettamide eingesetzt werden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Einzelnen wie folgt durchgeführt. Eine wässrige Lösung oder Suspension des Bleichkatalysators, enthaltend ungefähr 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-% an Bleichkatalysator, bezogen auf die wässrige Lösung oder Suspension wird bei 10°C bis 40°C, bevorzugt bei Raumtemperatur mit einer wässrigen Lösung, enthaltend 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 10 bis
15 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-% des sauren Polymers, beispielsweise Sokalan CP 13, vermischt.

Das Mischungsverhältnis Bleichkatalysator zu saurem Polymer liegt vorzugsweise im Bereich von 1 zu 1 bis 1 zu 3, bevorzugt 1,5 zu 2,5, besonders bevorzugt 1,6 zu 2 Gewichtsteile.

20

Diese Mischung wird dann in einer Wirbelschichtapparatur auf das Trägermaterial aufgesprüht.

25 Zur Herstellung der Bleichkatalysator-Granulate werden Wirbelschichtapparate eingesetzt, die bevorzugt zylinderförmig oder konisch oder auch rechteckig aufgebaut sein können.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Wirbelschichtapparate rund und besitzen Bodenplatten mit Abmessungen von mindestens 0,4 m im Durchmesser. Insbesondere sind Wirbelschichtapparate bevorzugt, die eine Bodenplatte mit einem Durchmesser zwischen 0,4 m und 3 m, beispielsweise 1,2 m oder 2,5 m besitzen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Wirbelschichtapparate eine rechteckige Form aufweisen, wobei die Anströmfläche

von 0,2 bis 10 m², beispielsweise 1,25 m² oder 7,5 m² beträgt. Als Bodenplatte kann eine Lochbodenplatte oder eine Conidurplatte, ein Drahtgewebe oder ein Kombinationsboden aus einer Lochplatte mit einem Gitternetz eingesetzt werden.

- 5 Das erfindungsgemäße Granulierverfahren kann sowohl batchweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Im Falle des absatzweisen Betriebs wird zunächst das Trägermaterial im Apparat vorgelegt und dann mit der Granulierflüssigkeit, die den Bleichkatalysator, das saure Polymer sowie optional die weiteren Additive enthält, besprüht. Dabei werden die Prozessparameter so
- 10 eingestellt, dass eine Granulierung zur Erzielung der gewünschten Partikelgrößen erfolgt. Nach Erreichung der geforderten Konzentration des Bleichkatalysators wird das Aufsprühen beendet. Im Falle eines kontinuierlichen Prozesses werden das feste Trägermaterial und die Granulierflüssigkeit gleichzeitig in den Apparat eindosiert. Dabei ist darauf zu achten, dass beide Produktströme im richtigen
- 15 Verhältnis zueinander dosiert werden, um die geforderte Granulatzusammensetzung zu erzielen.

- Eine zusätzliche Feststoffeinspeisung, beispielsweise von staubförmigen Feianteilen der fertigen Granulate oder von pulverförmigen
- 20 Formulierungskomponenten kann vorteilhaft sein.

- Eine weitere Verfahrensvariante besteht darin, dass das wässrige Gemisch aus Bleichkatalysator, saurem Polymer sowie ggf. weiteren Additiven, hergestellt durch Mischen bei Raumtemperatur, gegebenenfalls erwärmt auf eine Temperatur von
- 25 25°C bis 85°C, über eine geeignete Pumpe zur Düse gepumpt und von unten in das Wirbelbett eingesprüht wird. Die Lufteintrittstemperatur liegt dabei zwischen 90 und 97°C. Die Wirbelluft kühlt sich durch Wärmeverluste und durch die Verdampfungswärme des Lösungsmittels ab. Dadurch stellt sich die Temperatur der Schichtmasse im Wirbelbett auf 50 bis 70°C, ein. Die Luftaustrittstemperatur
- 30 liegt zwischen 55°C und 65°C.

Bei der Wirbelschichtgranulation lässt sich der Wassergehalt der Produkte in breiten Grenzen einstellen. Im erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt gleichzeitig mit der Granulation in der Wirbelschicht eine Trocknung.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren so
5 geführt, dass der Wassergehalt der fertigen Granulate < 2 Gew.-% beträgt.

Im Falle eines kontinuierlichen Prozesses erfolgt der Austrag des fertigen Granulats aus der Wirbelschicht vorteilhafterweise über eine Größenklassierung der Granulate. Diese Klassierung kann über einen sichtenden Austrag erfolgen,
10 der so reguliert wird, dass erst Teilchen ab einer bestimmten Teilchengröße aus der Wirbelschicht ausgetragen und kleinere Teilchen in der Wirbelschicht zurückgehalten werden. Die oberhalb der Wirbelschicht vom Gasstrom ausgetragenen Teilchen werden abgeschieden (z.B. durch Staubfilter). Der abgetrennte Staub wird zurück in das Wirbelbett in den Bereich der Sprühdüse
15 geführt, wo eine erneute Benetzung stattfindet.

Erfindungsgemäß bevorzugte Granulate haben einen d_{50} -Wert zwischen 0,2 und 0,9 mm. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Kornanteil der größer als 1,0 mm ist, zurückgeführt. Dieser Grobanteil kann nach einer Mahlung als feste Komponente der Wirbelschicht zugesetzt werden.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine simultane Granulierung und Trocknung, so dass die Zusammensetzung der zu verarbeitenden Granulierflüssigkeit in sehr breiten Grenzen variiert werden kann, ohne an prozesslimitierende Grenzen zu stoßen. Diese Flexibilität ermöglicht eine
25 problemlose Anpassung des notwendigen Additivanteils an die Granulatanforderungen.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Granulate sind direkt zum Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln geeignet. Sie zeichnen sich aus durch eine gute chemische und
30 physikalische Lagerstabilität, hohe Abriebstabilität und trotzdem gute Löslichkeit bei der Anwendung.

Zusätzlich können sie jedoch nach an sich bekannten Verfahren mit einer Coatinghülle versehen werden. Hierzu wird das Granulat in einem zusätzlichen

Schritt mit einer filmbildenden Substanz umhüllt, wodurch die Produkteigenschaften erheblich beeinflusst werden können. Als Coatingmittel geeignet sind alle filmbildenden Substanzen wie Wachse, Silikone, Fettsäuren, Fettalkohole, Seifen, anionische Tenside, nichtionische Tenside, kationische Tenside, anionische und kationische Polymere, Polyethylenglykole sowie Polyalkylenglykole. Besonders bevorzugt sind polymere Polycarboxylate. Polymere Polycarboxylate können Homo- oder Copolymere der Acryl-, Methacryl- oder Maleinsäure, ferner Copolymere dieser Säuren mit Vinylethern, wie Vinylmethylether bzw. Vinylethylether, Vinylestern, wie Vinylacetat oder Vinylpropionat, Acrylamid, Methacrylamid sowie Ethylen, Propylen oder Styrol, sowie die wasserlöslichen Salze dieser Polymere sein. Besonders geeignet sind Polymere der Acrylsäure, modifizierte Polyacrylate, Copolymere der Acrylsäure und Maleinsäure, sowie Copolymere der-Maleinsäure und Olefine, insbesondere Sokalan[®]-Typen von BASF, besonders bevorzugt Sokalan CP 13S.

15

In Betracht kommen prinzipiell auch C₈-C₃₁-Fettsäuren (z.B.: Laurin-, Myristin-, Stearinsäure), Dicarbonsäuren, beispielsweise Glutarsäure, Adipinsäure oder deren Anhydride ; Phosphonsäuren, gegebenenfalls Phosphonsäuren in Abmischung mit anderen gängigen Coatingmitteln, insbesondere Fettsäuren, beispielsweise Stearinsäure, C₈-C₃₁-Fettalkohole; Polyalkenylglykole (z.B. Polyethylenglykole mit einer Molmasse von 1000 bis 50000 g/mol); Nonionics (z.B. C₈-C₃₁-Fettalkoholpolyalkoxylate mit 1 bis 100 Molen EO); Anionics (z.B. Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, α -Olefinsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate mit C₈-C₃₁-Kohlenwasserstoffresten); Polymere (z.B. Polyvinylalkohole); Wachse (z.B.: Montanwachse, Paraffinwachse, Esterwachse, Polyolefinwachse); Silikone.

20
25

In der Coatingsubstanz können darüber hinaus weitere in diesem Temperaturbereich nicht erweichende oder schmelzende Substanzen in gelöster oder suspendierter Form vorliegen, z.B.: Polymere (z.B. Homo-, Co- oder Pfpfencopolymerisate ungesättigter Carbonsäuren und/oder Sulfonsäuren sowie deren Alkalisalze, Celluloseether, Stärke, Stärkeether, Polyvinylpyrrolidon); Organische Substanzen (z.B. ein- oder mehrwertige Carbonsäuren,

30

Hydroxycarbonsäuren oder Ethercarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen sowie deren Salze); Farbstoffe; Anorganische Substanzen (z.B.: Silikate, Carbonate, Bicarbonate, Sulfate, Phosphate, Phosphonate).

- 5 Je nach den gewünschten Eigenschaften des gecoateten Bleichkatalysatorgranulates kann der Gehalt an Coatingsubstanz 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf gecoatetes Bleichkatalysatorgranulat, betragen.
- 10 Zum Aufbringen der Coatingsubstanzen können Mischer (mechanisch induzierte Wirbelschicht) und besonders bevorzugt Wirbelschichtapparate (pneumatisch induzierte Wirbelschicht) benutzt werden. Als Mischer sind z.B. Pflugscharmischer (kontinuierlich und chargenweise), Ringschichtmischer oder auch Schugi-Mischer möglich. Sowohl beim Mischerverfahren als auch beim Wirbelschichtverfahren
- 15 kann die Coatingsubstanz über eine Einstoff- oder eine Zweistoffdüsvorrichtung aufgesprüht werden.
- Durch Verwendung dieser Coatingmaterialien kann die Lagerstabilität und Hygroskopizität, sowie die Kompatibilität mit anderen Waschmittelbestandteilen, insbesondere stark alkalischen Komponenten weiter verbessert werden und die
- 20 Reaktionskinetik kann gezielt beeinflusst werden, um auf diese Weise Wechselwirkungen zwischen dem Bleichkatalysator und anderen Komponenten bereits vor dem Waschprozess zu unterbinden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Granulate zeichnen sich durch eine sehr gute

25 Lagerstabilität in pulverförmigen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittelformulierungen aus. Sie sind ideal zum Einsatz in Vollwaschmitteln, Fleckensalzen, Maschinengeschirrspülmitteln und pulverförmigen Allzweckreinigern.

Beispiel 1: Granulierung mit saurer Komponente

Für Labor-Versuche kam eine batchweise arbeitende Labor-Wirbelschicht des Typs GPCG 1.1, der Fa. Glatt mit einem Anströmdurchmesser von $D = 150 \text{ mm}$ zum Einsatz, wobei die Sprühdüse von unten in das Wirbelbett sprühte.

Natriumsulfat wurde als feines rieselfähiges Produkt in der Wirbelschichtapparatur batchweise vorgelegt und anschließend durch die Fluidisierungsluft aufgewärmt. Nach Erreichen der Starttemperatur wurde die Flüssigkeitsdosierung gestartet und über eine Zweistoffdüse wurde die Flüssigmischung enthaltend Dimethyl-2,4-di-(pyridyl)-3-methyl-7-(pyridin-2-ylmethyl-3,7-diazabicyclo(3.3.1)nonan-9-one-1,5-dicarboxylat als Bleichaktivator und ein sauer modifiziertes (Meth)acrylsäure-Copolymer (Sokalan CP 13S) als saures Polymer in das bewegte Wirbelbett zerstäubt. Die mit einer Schlauchquetschpumpe geförderte Menge Sprühflüssigkeit wurde mittels Waage gravimetrisch erfasst. Die Zulufttemperatur war auf ca. $95 - 97^\circ\text{C}$ eingestellt. Mit Einstellung der optimalen Sprühleistung stellte sich eine Temperatur im Wirbelbett von ca. $64 - 65^\circ\text{C}$ ein, wobei sich dieses Temperaturniveau stabil halten ließ. Nach einer Versuchslaufzeit von ca. 64 min war die geforderte Flüssigkeitsmenge dosiert. Nach dem Abkühlen und Nachtrocknung des Granulates erfolgte eine Fraktionierung durch Absieben der Grobanteile $> 1000 \mu\text{m}$ und Feinanteile $< 200 \mu\text{m}$. Mit diesen Versuchseinstellungen wurde für den Zielkornbereich eine Granulatausbeute von ca. 90,4 % erzielt. Das Schüttgewicht des Granulates betrug ca. 884 g/l, der Abriebanteil betrug 12,9 %. Das Endgranulat setzte sich wie folgt zusammen:

25

- Bleichkatalysator (trocken)	6,01 %
- Sokalan CP 13 S (trocken) (saure Komponente)	10,01 %
- Natriumsulfat	83,48 %
- Restfeuchte	0,5 %

Beispiel 2: Granulierung mit saurer Komponente und Zusatz eines weiteren Additivs

Für Labor-Versuche kam eine batchweise arbeitende Labor-Wirbelschicht des Typs GPCG 1.1, der Fa. Glatt mit einem Anströmdurchmesser von $D = 150$ mm zum Einsatz, wobei die Sprühdüse von unten in das Wirbelbett sprühte.

Natriumsulfat wurde als feines rieselfähiges Produkt in der Wirbelschichtapparatur batchweise vorgelegt und anschließend durch die Fluidisierungsluft aufgewärmt.

10 Nach Erreichen der Starttemperatur wurde die Flüssigkeitsdosierung gestartet und über eine Zweistoffdüse wurde die Flüssigmischung enthaltend den gleichen Bleichaktivator und das gleiche saure Polymer wie in Beispiel 1 sowie Maleinsäure (Additiv) in das bewegte Wirbelbett zerstäubt. Die mit einer Schlauchquetschpumpe geförderte Menge Sprühflüssigkeit wurde mittels Waage

15 gravimetrisch erfasst. Die Zulufttemperatur war auf ca. $95 - 97^{\circ}\text{C}$ eingestellt. Mit Einstellung der optimalen Sprühleistung stellte sich eine Temperatur im Wirbelbett von ca. $65 - 70^{\circ}\text{C}$ ein, wobei sich dieses Temperaturniveau stabil halten ließ. Nach einer Versuchslaufzeit von ca. 90 min war die geforderte Flüssigkeitsmenge dosiert. Nach dem Abkühlen und Nachtrocknung des Granulates erfolgte eine

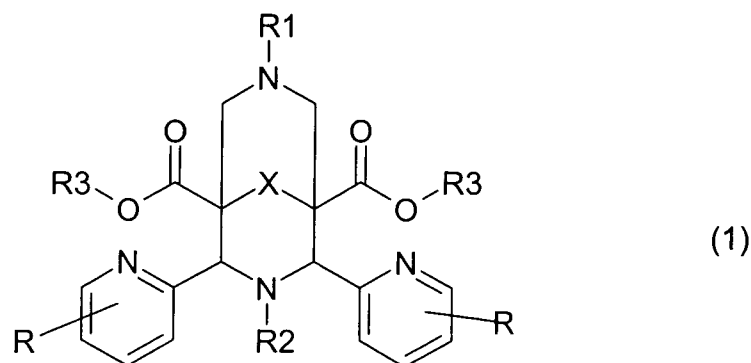
20 Fraktionierung durch Absieben der Grobanteile $> 1000 \mu\text{m}$ und Feianteile $< 200 \mu\text{m}$. Mit diesen Versuchseinstellungen wurde für den Zielkornbereich eine Granulatausbeute von ca. 75,8 % erzielt. Das Schüttgewicht des Granulates betrug ca. 972 g/l, der Abriebanteil betrug 1,2 %. Das Endgranulat setzte sich wie folgt zusammen:

25

- Bleichkatalysator (trocken)	5,8 %
- Sokalan CP 13 S (trocken) saure Komponente	12,1 %
- Maleinsäure (Additiv)	10,08
- Natriumsulfat	71,52 %
30 - Restfeuchte	0,5 %

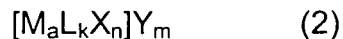
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bleichkatalysator-Granulaten enthaltend einen Bleichkatalysator, ein saures Polymer, ein Trägermaterial sowie
 5 gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Wirbelschichtapparatur aus dem Trägermaterial eine Wirbelschicht bildet, in diese Wirbelschicht eine wässrige Lösung oder Suspension eindosiert, die den Bleichkatalysator, das saure Polymer sowie gegebenenfalls die weiteren Zusatzstoffe enthält, granuliert und trocknet.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Bleichkatalysator-Granulat anschließend mit einer Coatingschicht umhüllt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als
 15 Bleichkatalysator eine Verbindung der Formel (1)



- verwendet, wobei R Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxyl, C₁-C₄ Alkoxy,
 20 -NH-CO-H, -NH-CO-C₁-C₄-Alkyl, -NH₂, -NH-C₁-C₄-Alkyl, R¹ und R² unabhängig voneinander für C₁-C₄ Alkyl, C₆-C₁₀ Aryl oder eine Gruppe, die ein Heteroatom enthält, bevorzugt (CH₂)_z-2-Pyridyl, wobei z für eine Zahl von 1 bis 5 steht; R³ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und n eine Zahl von 0 bis 4 und X C=O oder
 25 -[C(R)₂]_y-, wobei y eine Zahl von 0 bis 3 und R Wasserstoff, Hydroxyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkyl bedeutet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bleichkatalysator eine Verbindung der Formel (2)



5

verwendet, wobei M Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(V), Cu(I), Cu(II), Cu(III), Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Fe(V), Co(I), Co(II), Co(III), Ti(II), Ti(III), Ti(IV), V(II), V(III), V(IV), V(V), Mo(II), Mo(III), Mo(IV), Mo(V), Mo(VI) und W(IV), W(V) und W(VI), bevorzugt Fe(II), Fe(III), Fe(IV), Fe(V),

10 L einen Liganden gemäß der Formel (1), bevorzugt Dimethyl-2,4-di-(2-pyridyl)-3-methyl-7-(pyridin-1-yl-methyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonan-9-one-1, 5-dicarboxylate oder dessen protonierte Form,

X ein einfach, zweifach oder dreifach geladenes Anion oder ein neutrales Molekül, die mit M koordinieren können,

15 Y ein nicht-koordinierendes Gegenion

und

a eine ganze Zahl von 1 bis 10

k eine ganze Zahl von 1 bis 10

n eine ganze Zahl von 0 bis 10

20 m eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Bleichkatalysatore Dimethyl-2,4-di-(pyridyl)-3-methyl-7-(pyridin-2-ylmethyl)-3,7-diazabicyclo(3.3.1)nonan-9-one-1,5-dicarboxylat oder einen diese Verbindung als

25 Ligand enthaltenden Metallkomplex der Formel (2) einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Trägermaterial Natriumsulfat nimmt.

30 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als saures Polymer ein solches nimmt, das bei 20°C zu mehr als 5 g/l löslich ist in Wasser und das als 1 %ige Lösung einen pH-Wert von unter 7 aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich ein saures Additiv einsetzt.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die
5 Gesamtmenge an Trägermaterial als Wirbelschicht vorlegt und batchweise mit der wässrigen Lösung oder Suspension, enthaltend Bleichkatalysator, saures Polymer und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe granuliert.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das
10 Trägermaterial sowie die wässrige Lösung oder Suspension, enthaltend Bleichkatalysator, saures Polymer und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, kontinuierlich in die Wirbelschichtapparatur eindosiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/007293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C11D11/00 C11D3/37 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/066592 A (UNILEVER) 29 August 2002 (2002-08-29) cited in the application page 2, line 4 - page 3, line 11; claims; examples page 13, line 11 - line 27	1-10
A	EP 0 429 108 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 29 May 1991 (1991-05-29) page 3, line 31 - line 32; claims; examples	1-10
A	EP 1 319 705 A (CLARIANT GMBH [DE]) 18 June 2003 (2003-06-18) paragraphs [0011], [0018], [0019]; claims; examples	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 November 2006

Date of mailing of the international search report

17/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007293

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02066592	A	29-08-2002	AT 315076 T	15-02-2006
			BR 0207186 A	10-02-2004
			CA 2434620 A1	29-08-2002
			CN 1491276 A	21-04-2004
			DE 60208529 T2	13-07-2006
			EP 1360268 A1	12-11-2003
			ES 2254646 T3	16-06-2006
			US 2002173440 A1	21-11-2002
			ZA 200305231 A	07-07-2004
			EP 0429108	A2
AU 6598290 A	16-05-1991			
BR 9005722 A	17-09-1991			
CA 2029351 A1	14-05-1991			
IN 171328 A1	19-09-1992			
JP 3168300 A	22-07-1991			
NO 904903 A	14-05-1991			
TR 24785 A	01-05-1992			
US 5167852 A	01-12-1992			
ZA 9009091 A	29-07-1992			
EP 1319705	A	18-06-2003	DE 10161766 A1	26-06-2003
			JP 2003193093 A	09-07-2003
			US 2003144166 A1	31-07-2003

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11D11/00 C11D3/37 C11D3/39		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/066592 A (UNILEVER) 29. August 2002 (2002-08-29) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 4 - Seite 3, Zeile 11; Ansprüche; Beispiele Seite 13, Zeile 11 - Zeile 27	1-10
A	EP 0 429 108 A2 (UNILEVER NV [NL]; UNILEVER PLC [GB]) 29. Mai 1991 (1991-05-29) Seite 3, Zeile 31 - Zeile 32; Ansprüche; Beispiele	1-10
A	EP 1 319 705 A (CLARIANT GMBH [DE]) 18. Juni 2003 (2003-06-18) Absätze [0011], [0018], [0019]; Ansprüche; Beispiele	1-10
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. November 2006		17/11/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Hillebrecht, Dieter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007293

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02066592	A	29-08-2002	AT	315076 T	15-02-2006
			BR	0207186 A	10-02-2004
			CA	2434620 A1	29-08-2002
			CN	1491276 A	21-04-2004
			DE	60208529 T2	13-07-2006
			EP	1360268 A1	12-11-2003
			ES	2254646 T3	16-06-2006
			US	2002173440 A1	21-11-2002
			ZA	200305231 A	07-07-2004
EP 0429108	A2	29-05-1991	AU	622057 B2	26-03-1992
			AU	6598290 A	16-05-1991
			BR	9005722 A	17-09-1991
			CA	2029351 A1	14-05-1991
			IN	171328 A1	19-09-1992
			JP	3168300 A	22-07-1991
			NO	904903 A	14-05-1991
			TR	24785 A	01-05-1992
			US	5167852 A	01-12-1992
			ZA	9009091 A	29-07-1992
EP 1319705	A	18-06-2003	DE	10161766 A1	26-06-2003
			JP	2003193093 A	09-07-2003
			US	2003144166 A1	31-07-2003