



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

<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> C11D 3/39, 17/00, C01B 15/12 D06L 3/02</p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 92/06166</p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 16. April 1992 (16.04.92)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP91/01795</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. September 1991 (20.09.91)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 40 30 850.2 29. September 1990 (29.09.90) DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Noldeweg 30, D-4010 Hilden (DE). SCHWADTKE, Karl [DE/DE]; Taubenweg 25, D-5090 Leverkusen (DE). HOLZ, Erich [DE/DE]; Oswaldstraße 17, D-4000 Düsseldorf (DE).</p>		<p><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p><b>(54) Title:</b> BLEACHING-AGENT PREPARATION</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> BLEICHMITTELZUBEREITUNG</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>The preparation disclosed is a paste-like suspension of perborate monohydrate in a non-aqueous liquid consisting largely of addition products of ethylene oxide and long-chain saturated alcohols. The perborate monohydrate content is 40-70 % by wt. The preparation is extremely stable and dissolves rapidly in water or washing solutions.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Bei dieser Zubereitung handelt es sich um eine pastenförmige Suspension von Perboratmonohydrat in einem flüssigen nichtwässrigen Medium, das überwiegend aus Additionsprodukten von Ethylenoxid und langkettigen gesättigten Alkoholen besteht. Der Gehalt an Perboratmonohydrat beträgt 40-70 Gew.-%. Die Zubereitung ist außerordentlich stabil und löst sich schnell in Wasser oder Waschlaugen auf.</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 <sup>+</sup>	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigten 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.

## "Bleichmittelzubereitung"

---

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der anorganischen Peroxyverbindungen, die vor allem bei der Textilwäsche als Bleichmittel eingesetzt werden.

Auf dem Gebiet der Textilwäsche kennt man seit langer Zeit pulverförmige Mittel, die sämtliche Wirkstoffe, die für die Wäsche notwendig sind, enthalten und gleichzeitig eine hinreichende Lagerstabilität im festen Zustand aufweisen. Flüssige Textilwaschmittel hingegen, die in jüngerer Zeit verstärkt entwickelt werden, besitzen häufig aufgrund von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Inhaltsstoffen nur sehr begrenzte Lagerstabilität. Vor allem die Einarbeitung von Bleichmitteln in flüssige Systeme bereitet große Probleme. Stellvertretend für die zahlreichen Vorschläge auf diesem Gebiet seien hier nur die beiden deutschen Auslegeschriften 1 267 368 und 1 279 878 und die deutsche Offenlegungsschrift 3 704 876 genannt. Nicht zuletzt wegen des bisher ungelösten Problems der Unverträglichkeit zwischen Bleichmittel und anderen Waschmittelinhaltsstoffen wurde als Alternative die getrennte Dosierung des Bleichmittels vorgeschlagen, wobei als Bleichmittel in der Mehrzahl der Fälle wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxid verwendet werden. Wegen der ätzenden Eigenschaften von Wasserstoffperoxid müssen diese Lösungen zumindest für den Bereich der Haushaltswäsche sehr verdünnt sein und enthalten demzufolge nur wenig Aktivsauerstoff.

Die vorliegende Erfindung bietet eine andere Lösung des Problems in Form einer pastenförmigen Zubereitung von Perboratmonohydrat. Diese Zubereitung enthält 40 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 65 Gew.-% an Perboratmonohydrat in einem flüssigen Medium, das überwiegend oder vollständig aus

Additionsprodukten von Ethylenoxid (EO) und langkettigen gesättigten Alkoholen besteht.

Die neuen pastenförmigen Zubereitungen von Perboratmonohydrat sind chemisch und physikalisch außerordentlich stabil und lassen sich leicht und bequem handhaben und dosieren. Sie lösen sich schnell in Wasser oder Waschlauge auf, so daß der hohe Gehalt an Aktivsauerstoff in kürzester Zeit voll zur Verfügung steht.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Perboratmonohydrat handelt es sich um Alkaliperborat, insbesondere um Natriumperboratmonohydrat, dem im allgemeinen die Formel  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zugeordnet wird. In Wirklichkeit handelt es sich bei Natriumperboratmonohydrat nach heutigem Wissen um ein cyclisches Diperoxodiborat mit der Formel  $\text{Na}_2\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_8$ , das kein Hydratwasser enthält. Der theoretische Gehalt an Aktivsauerstoff beträgt 16,0 Gewichtsprozent, doch sollen im Sinne der vorliegenden Erfindung auch solche Natriumperborate als Monohydrate angesehen werden, die wenigstens 15 Gewichtsprozent an Aktivsauerstoff enthalten.

In den erfindungsgemäßen pastenförmigen Zubereitungen liegt das Perboratmonohydrat gegebenenfalls zusammen mit weiteren Feststoffen suspendiert in einem flüssigen Medium vor, das überwiegend oder vollständig aus bestimmten nichtionischen Tensiden besteht.

Bei den erfindungsgemäß zu verwendenden nichtionischen Tensiden handelt es sich um vorzugsweise flüssige Additionsprodukte aus Ethylenoxid und langkettigen gesättigten Alkoholen, deren Stockpunkt insbesondere bei 10 °C oder darunter liegt. Besonders bevorzugt werden Additionsprodukte aus 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und langkettigen gesättigten Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen. Diese Additionsprodukte stellen im allgemeinen Gemische von mehr oder weniger stark ethoxylierten Alkoholen dar, d. h. die Zahlenangaben stellen Mittelwerte dar, und die Produkte selbst können auch gewisse Anteile an höher oder niedriger ethoxylierten Verbindungen enthalten. Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, ein Gemisch zweier Additionsprodukte mit einem höheren und einem niedrigeren mittleren Ethoxylierungsgrad zu verwenden. Es ist ebenfalls möglich, bis zu einem Drittel der nichtioni-

schen Tenside dieses Typs durch andere nichtionische Tenside, beispielsweise Ethoxylierungsprodukte von Alkylphenolen oder gemischte Additionsprodukte aus Ethylenoxid und Propylenoxid zu ersetzen, sofern dieses Gemisch von nichtionischen Tensiden, gegebenenfalls zusammen mit weiteren organischen Flüssigkeiten, bei Zimmertemperatur, vorzugsweise hinunter bis zu 10 °C flüssig bleibt. Beispiele für geeignete nichtionische Tenside sind die Additionsprodukte aus 2 Mol Ethylenoxid und C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol (Dehydol (R)LS 2), aus 5 Mol Ethylenoxid und C<sub>12/18</sub>-Kokosalkohol (Dehydol (R) LT 5) und das Additionsprodukt aus 7 Mol Ethylenoxid und C<sub>13/15</sub>-Oxoalkohol (Lutenol (R) A 07).

Die flüssige Phase der nichtionischen Tenside kann weitere organische Flüssigkeiten enthalten, die bis zu 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 3 bis 10 Gewichtsprozent der Gesamtzubereitung ausmachen können. Diese organischen Flüssigkeiten dienen in erster Linie der richtigen Einstellung der Gesamtviskosität und Konsistenz. Selbstverständlich dürfen auch diese Flüssigkeiten keine Unverträglichkeiten mit den anderen Bestandteilen der Zubereitungen zeigen. Vorzugsweise werden deshalb diese Flüssigkeiten ausgewählt aus der Gruppe Paraffinöl, Polypropylenglykol (Molekulargewicht zwischen etwa 200 und etwa 400), Propylencarbonat, Ethanol, Isopropanol und deren Mischungen. Paraffinöl mit Siedebereichen zwischen etwa 250 und etwa 500 °C wird besonders bevorzugt. Wasser wirkt sich negativ auf die Stabilität der erfindungsgemäßen Mittel aus; aus diesem Grunde werden die Bestandteile so ausgesucht, daß der Gesamtgehalt an Wasser in den Mitteln vorzugsweise unter 3 Gew.-%, insbesondere nicht über 1 Gew.-% liegt.

Außer den bereits genannten Bestandteilen können die Zubereitungen noch weitere Wirk- und Hilfsstoffe in Mengen bis zu 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung gelöst oder in dispergierter Form enthalten. Die Aufgabe dieser Zusätze kann verschiedenster Art sein. So dienen Zusätze von Alkalimetallseifen der Viskositätserhöhung der flüssigen Phase. Schwermetallkomplexbildner, wie Aminopolycarbonsäuren und Polyphosphonsäuren, beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäure und Hydroxyethandiphosphonsäure bzw. deren Alkalisalze, haben die Aufgabe, die Zersetzung des Perboratmonohydrats durch Schwermetallspuren zu vermeiden. Durch den Zusatz weiterer Wirkstoffe ist es möglich, bei der Anwendung der Zubereitungen neben dem

eigentlichen Effekt des Perboratmonohydrats weitere Wirkungen, die im Waschprozeß erwünscht sind, zusätzlich zu erzielen. Beispiele derartiger Wirkstoffe sind Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, sowie optische Aufheller. Durch den Zusatz wasserfreier anorganischer Salze kann ein gewisser Verdünnungseffekt erreicht werden, wenn das nötig sein sollte.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann im einfachsten Falle durch ausreichend langes Mischen aller Komponenten erfolgen. Dies ist besonders dann möglich, wenn alle Feststoffe, die in der Flüssigkeit suspendiert werden sollen, in ausreichender Feinheit zur Verfügung stehen. Vorzugsweise liegen die suspendierten Feststoffe in den Pasten zu mehr als 90 Gewichtsprozent in Form von Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 50  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise unterhalb 25  $\mu\text{m}$  vor (meßbar mit Hilfe eines Teilchengrößenanalysators vom Typ Helos Sympatec - Meßprinzip: Fraunhoferbeugung). Die Viskosität der Zubereitungen hängt einerseits vom Feststoffgehalt, andererseits aber auch von der Viskosität der flüssigen Phase ab. Durch Wahl der Mengenverhältnisse und geeigneter Flüssigkomponenten wird die Viskosität der Paste vorzugsweise auf Werte zwischen etwa 50 und etwa 200 Pas eingestellt. (Gemessen mit einem Platte/Platte-Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von  $1\text{s}^{-1}$ .)

Sofern Ausgangsmaterialien mit wesentlich größeren Teilchendurchmessern verarbeitet werden sollen, werden die Komponenten nach dem Vermischen noch einem Mahlprozeß unterworfen. Prinzipiell ist es bekannt, Pasten anorganischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln durch nasses Vermahlen in Mühlen mit hohen Scherkräften herzustellen (US 4 115 308). Schwierigkeiten bereiten jedoch die hohen Temperaturen, die bei diesem Mahlverfahren im Mahlgut auftreten. Dies gilt besonders für temperaturempfindliche Gemische aus Perverbindungen und oxidierbarem Material. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Zubereitungen wird deshalb ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Komponenten der Zubereitung, nachdem sie gemischt worden sind, mit Hilfe einer Dreiwalze gemahlen werden. In diesem Aggregat wird die Mischung der Komponenten zwischen Walzen hindurchgeführt, die ohne oder mit geringem freien Walzenspalt mit unterschiedlicher Umfangsgeschwindigkeit gegeneinander laufen. Da die Walzen gekühlt werden können, erreicht das

Mahlgut nie Temperaturen, die die Stabilität gefährden könnten. Sofern erforderlich, kann der Durchgang durch das Walzenaggregat ein- oder mehrmals wiederholt werden, bis die gewünschte Korngröße der Feststoffe erreicht ist. Unter Umständen kann es auch zweckmäßig sein, dem Vermahlen in der Dreiwalze noch einen Homogenisierschritt nachzuschalten, für den sich übliche Mischgeräte bewährt haben. Hier ist allerdings ebenfalls auf die Vermeidung zu hoher Temperaturen zu achten. Die fertige Paste wird vorzugsweise in Tuben oder Kartuschen aus Kunststoff abgefüllt.

Bevorzugtes Anwendungsgebiet der neuen Zubereitungen ist die Textilwäsche sowohl im Haushalt als auch im Gewerbe. Auf Grund der pastösen Konsistenz lassen sich die Zubereitungen sowohl von Hand als auch mit Hilfe geeigneter Apparaturen maschinell sehr leicht dosieren. Dabei wird die Einsatzmenge meist so gewählt, daß in der Waschflotte zwischen 30 und 300 ppm an Aktivsauerstoff aus Perboratmonohydrat vorliegen. Neben der Anwendung als Bleichmittel können die Zubereitungen aber auch als Oxidationsmittel für andere Zwecke Verwendung finden, beispielsweise zur Entwicklung von Oxidationsfarbstoffen oder zur Desinfektion.

Beispiele

1. Ein Gemisch aus 1180 g Perboratmonohydrat (Aktivsauerstoffgehalt 15,3 %), 800 g Dehydol (R) LS 3 (Kokosalkohol C<sub>12/14</sub> + 3 Ethylenoxid) und 20 g Natriumseife von gesättigten Talgfettsäuren wurden in einem Lödigemischer 5 Minuten vermengt. Anschließend wurde das Gemisch einer Dreiwalze (Typ WDLH/300, Firma Lehmann, Aalen, DE) zugeführt und zweimal in dieser Apparatur gemahlen. Die Teilchengröße der Feststoffe in der gebildeten Suspension wurde mit Hilfe eines Teilchengrößenanalysators (Helos Sympatec) bestimmt. 90 Gew.-% der Teilchen wiesen einen Durchmesser unterhalb von 20 µm auf. Die Viskosität der Paste betrug 50 Pas, gemessen bei 25 °C mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters vom Typ Platte/Platte (Typ Carri-Med CS-Rheometer) bei einer Scherrate von 1s<sup>-1</sup>.
2. - 7. Die Herstellungen dieser Zubereitungen erfolgte in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 angegeben. Die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen ergeben sich aus Tabelle 1.



Tabelle 1

(Gehalte in Gew.-%)	Beispiele					
	2	3	4	5	6	7
Perboratmonohydrat (Qualität 40, Degussa)	65	65	60	59,5	59	59,5
Dehydol (R)LS 3	16					
Dehydol (R)LT 7 (Ko- kosalkohol C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> + 7 EO (Henkel))	15	35	40	40	40	30
Na-Seife von hy- drierten Talgfett- säuren				0,5	1,0	0,5
Paraffinöl (Kp 340 - 495 °C)	4					10

Bei allen Suspensionen lag der Anteil der Teilchen unter 50 µm bei über 98 Gew.-%, der Anteil der Teilchen unter 20 µm bei über 90 Gew.-%. Alle Pasten wiesen nach der Herstellung Viskositäten von etwa 50 Pas (25 °C) auf.

Sämtliche Zubereitungen zeigten im Lagertest keine Gasentwicklung bei 20 bzw. 40 °C innerhalb von 6 Wochen. Die Viskosität änderte sich innerhalb dieser Zeit nicht wesentlich. Sämtliche Zubereitungen ließen sich leicht dosieren und lösten sich schnell in kaltem Wasser.

Patentansprüche

1. Pastenförmige Zubereitung mit einem Gehalt von 40 bis 70 Gew.-% Perboratmonohydrat in einem flüssigen Medium, das überwiegend oder vollständig aus Additionsprodukten aus Ethylenoxid und langkettigen gesättigten Alkoholen besteht.
2. Zubereitung nach Anspruch 1, bei der das flüssige Medium überwiegend oder vollständig aus Additionsprodukten aus 2 bis 7 Mol Ethylenoxid und Alkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen besteht.
3. Zubereitung nach einen der Ansprüche 1 oder 2 mit einem Gehalt von 50 bis 65 Gew.-% Perboratmonohydrat.
4. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% einer weiteren organischen Flüssigkeit, ausgewählt aus der Gruppe Paraffinöl, Polypropylenglykol, Propylencarbonat, Ethanol, Isopropanol und deren Mischungen enthält.
5. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, die zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% an weiteren Wirk- und Hilfsstoffen enthält.
6. Zubereitung nach Anspruch 5, wobei die Wirk- und Hilfsstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, wasserfreie anorganische Salze, Schwermetallkomplexbildner, Seifen und deren Mischungen.
7. Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, in denen die suspendierten Feststoffe zu mehr als 90 Gew.-% als Teilchen mit einer Größe unterhalb 50 µm, vorzugsweise 25 µm vorliegen.
8. Verfahren zur Herstellung einer pastösen Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem sämtliche Komponenten der Zubereitung gemischt und dann ein oder mehrmals in einem Walzenstuhl zwischen Walzen mit unterschiedlicher Umfangsgeschwindigkeit gemahlen werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem sich an die Verarbeitung in der Dreiwalze eine Homogenisierung in einer Mischapparatur anschließt.
10. Verwendung einer Zubereitung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 als Bleichmittel, Oxidationsmittel oder Desinfektionsmittel.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/01795

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl <sup>5</sup> : C11D 3/39, C11D 17/00, C01B 15/12, D06L 3/02				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl <sup>5</sup>	C11D, C01B, D06L			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>				
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>		
X	US, A, 3658712 (K. LINDNER et al.) 25 April 1972 (25.04.72), see column 3, lines 28-32, 67-75;	1-3,5,6,10		
Y	column 4, lines 1-5, 36-44; column 5, lines 4-12; example 7 ---	4,7-9		
Y	DE, A1, 3704876 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) 27 August 1987 (27.08.87), see claim 16; column 6, lines 19-31; column 8, lines 29-56; column 18, lines 18-61; column 19, lines 25,26 (cited in the description) ---	7-9		
Y	DE, B, 1279878 (UNILEVER N.V.) 10 October 1968 (10.10.68), see claim 10; column 4, lines 45-53 (cited in the description) ---	4		
A	DE, A1, 2448716 (DR. KARL THOMAE GMBH) 22 April 1976 (22.04.76), see page 2, page 3, example 1 ---			
A	DERWENT ACCESSION, No. 87-070314, Questel Telesystems (WPIL), ./.			
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></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> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <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>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></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>	<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>"&amp;" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></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>	<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>"&amp;" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
18 December 1991 (18.12.91)	6 January 1992 (06.01.92)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
European Patent Office				

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	DERWENT PUBLICATIONS LTD., London, see abstract & JP, A, 62-025 198 (YUHO CHEMICAL KK) 03 February 1987 (03.02.87) ---	
A	DE, B, 1267368 (U. LIETZ et al.) 02 May 1968 (02.05.68), see whole document (cited in the description) -----	1,5,6, 10

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/01795

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 11 D 3/39, C 11 D 17/00, C 01 B 15/12, D 06 L 3/02		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 11 D, C 01 B, D 06 L	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	US, A, 3 658 712 (K. LINDNER et al.) 25 April 1972 (25.04.72), siehe Spalte 3, Zeilen 28-32, 67-75;	1-3, 5, 6, 10
Y	Spalte 4, Zeilen 1-5, 36-44; Spalte 5, Zeilen 4-12; Bei- spiel 7.	4, 7-9
Y	-- DE, A1, 3 704 876 (COLGATE-PALMOLIVE CO.) 27 August 1987 (27.08.87), siehe Anspruch 16; Spalte 6, Zeilen 19-31; Spalte 8, Zeilen 29-56; Spalte 18, Zeilen 18-61; Spalte 19, Zeilen 25, 26 (in der Beschreibung genannt).	7-9
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</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>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
18 Dezember 1991	-6. 01. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. PEIS <i>M. Peis</i>	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch N
Y	<p style="text-align: center;">--</p> DE, B, 1 279 878 (UNILEVER N.V.) 10 Oktober 1968 (10.10.68), siehe Anspruch 10; Spalte 4, Zeilen 45-53 (in der Beschreibung genannt).	4
A	<p style="text-align: center;">--</p> DE, A1, 2 448 716 (DR. KARL THOMAE GMBH) 22 April 1976 (22.04.76), siehe Seite 2, Seite 3, Bei- spiel 1.	
A	<p style="text-align: center;">--</p> DERWENT ACCESSION, no. 87-070 314, Questel Telesystems (WPIL), DERWENT PUBLICATIONS LTD., London, siehe abstract & JP,A, 62-025 198 (YUHO CHEMICAL KK) 03 Februar 1987 (03.02.87).	
A	<p style="text-align: center;">--</p> DE, B, 1 267 368 (U. LIETZ et al.) 02 Mai 1968 (02.05.68), siehe gesamtes Dokument (in der Beschreibung genannt).	1, 5, 6, 10
	----	

ANHANG  
zum internationalen Recherchen-  
bericht über die internationale  
Patentanmeldung Nr.

ANNEX  
to the International Search  
Report to the International Patent  
Application No.

ANNEXE  
au rapport de recherche inter-  
national relatif à la demande de brevet  
international n°

PCT/EP91/01795 SAE51177

In diesem Anhang sind die Mitglieder  
der Patentfamilien der im obenge-  
nannten internationalen Recherchenbericht  
angeführten Patentdokumente angegeben.  
Diese Angaben dienen nur zur Unter-  
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family  
members relating to the patent documents  
cited in the above-mentioned inter-  
national search report. The Office is  
in no way liable for these particulars  
which are given merely for the purpose  
of information.

La présente annexe indique les  
membres de la famille de brevets  
relatifs aux documents de brevets cités  
dans le rapport de recherche inter-  
national visée ci-dessus. Les renseigne-  
ments fournis sont donnés à titre indica-  
tif et n'engagent pas la responsabilité  
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US-A - 3658712	25-04-72	BE-A - 699604 CH-A - 491047 DE-A - 1567583 ES-A1- 341502 FI-B - 45349 NL-A - 6706614 SE-B - 313798	07-12-67 31-05-70 10-09-70 16-09-68 31-01-72 11-12-67 25-08-69
DE-A1- 3704876	27-08-87	AU-A1-69057/87 AU-B2- 597029 BE-AF- 1001722 BR-A - 8700809 CH-A - 672499 DK-AO- 884/87 DK-A - 884/87 ES-AF- 2004232 FR-A1- 2594843 GB-AO- 8704028 GB-A1- 2187199 GB-B2- 2187199 IL-AO- 81582 IL-A1- 81582 IN-A - 168163 IT-AO- 8747665 IT-A - 1206256 JP-A2-62253695 LU-A - 86783 NL-A - 8700427 NO-AO- 870695 NO-A - 870695 NO-B - 168183 PH-A - 23802 PT-A - 84317 PT-B - 84317 SE-AO- 8700643 SE-A - 8700643 ZA-A - 8701113 ZM-A - 17/87 ZW-A - 35/87 ES-UA- 1001570 ES-YA- 1001570	27-08-87 24-05-90 20-02-90 15-12-87 30-11-89 20-02-87 22-08-87 16-12-88 28-08-87 25-03-87 03-09-87 24-01-90 16-09-87 31-01-91 16-02-91 20-02-87 14-04-89 05-11-87 15-09-87 16-09-87 20-02-87 24-08-87 14-10-91 03-11-89 01-03-87 20-02-89 17-02-87 22-08-87 28-09-88 29-08-88 01-07-87 01-05-88 01-01-89
DE-B - 1279878		Keine - None - Rien	
DE-A1- 2448716	22-04-76	AT-A - 7362/75 AT-B - 342173 BE-A1- 834410 CH-A - 616702 DE-B2- 2448716 DE-C3- 2448716 DK-A - 4517/75 DK-B - 152377 DK-C - 152377 ES-A1- 441719 ES-A5- 441719 FI-A - 752827 FI-B - 58512 FI-C - 58512 FR-A1- 2287506 FR-B1- 2287506	15-07-77 28-03-78 12-04-76 15-04-80 13-01-77 01-09-77 13-04-76 22-02-88 25-07-88 01-11-77 26-11-77 13-04-76 31-10-80 10-02-81 07-05-76 05-01-79



IE-B	-	43304	28-01-81
IT-A	-	1047535	20-10-80
LU-A	-	73570	09-02-77
NL-A	-	7511930	14-04-76
NL-B	-	180851	01-12-86
NL-C	-	180851	04-05-87
NO-A	-	753437	13-04-76
NO-B	-	142531	27-05-80
NO-C	-	142531	03-09-80
SE-A	-	7511412	13-04-76
SE-B	-	417980	27-04-81
SE-C	-	417980	06-08-81

---

DE-B - 1267368

Keine - None - Rien

---