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

**(51) Internationale Patentklassifikation 5 :** C11D 11/00, 1/66

A1

**(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:** WO 93/19155

**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:** 30. September 1993 (30.09.93)

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP93/00593

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 15. März 1993 (15.03.93)

**(30) Prioritätsdaten:**
P 42 09 339.2 23. März 1992 (23.03.92) DE

**(71) Anmelder** *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

**(72) Erfinder; und**
**(75) Erfinder/Anmelder** *(nur für US) :* CARDUCK, Franz-Josef [DE/DE]; Landstraße 18, D-5657 Haan (DE). SCHULZ, Paul [DE/DE]; Auf dem Scheidt 35, D-5600 Wuppertal 1 (DE). ESKUCHEN, Rainer [DE/DE]; Benrather Schloßallee 36, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

**(81) Bestimmungsstaaten:** BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

**Veröffentlicht**
*Mit internationalem Recherchenbericht.*
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

**(54) Title:** PROCESS FOR MANUFACTURING POURABLE WASHING AND CLEANING GRANULATES AND/OR PARTIAL GRANULATES

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG RIESELFÄHIGER WASCH- UND REINIGUNGSMITTELGRANULATE UND/ODER -TEILGRANULATE

**(57) Abstract**

Pourable washing and cleaning granulates and/or partial granulates can be manufactured by simultaneously dehydrating and granulating aqueous alkyl and/or alkenyl oligoglycoside pastes in the presence of anionic and/or non-ionic surface-active agents and/or standard washing and cleaning substances in a turbo-dryer with incorporated rotating elements. The products are brightly coloured, are stable in storage and have a narrow grain size distribution.

**(57) Zusammenfassung**

Rieselfähige Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate lassen sich herstellen, indem man wäßrige Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten in Gegenwart von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und/oder üblichen Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffen in einem Turbinentrockner mit rotierenden Einbauten entwässert und gleichzeitig granuliert. Die Produkte sind hellfarbig, lagerstabil und weisen eine enge Korngrößenverteilung auf.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

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

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

# Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate, bei dem man wäßrige Alkyl-und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten in Gegenwart von Tensiden und/oder weiteren Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffen in einem Turbinentrockner mit rotierenden Einbauten trocknet und gleichzeitig granuliert.

## Stand der Technik

Die Herstellung von pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln mitteln erfolgt üblicherweise durch Sprühtrocknung. Hierbei wird eine wäßrige Aufschlämmung ("Slurry") der Inhaltsstoffe, beispielsweise Tenside, Builder und Stellmittel, über Pumpen in den Sprühturm befördert und über im Kopf des Turms befindliche Düsen versprüht. Aufsteigende Luft mit einer Temperatur von 250 bis 300°C trocknet den Slurry und verdampft das anhaftende Wasser, so daß am Auslaß des Turms ein praktisch wasserfreies granuliertes bzw. pulverförmiges

Produkt erhalten wird. Einzelheiten dieses Verfahrens sind beispielsweise in **ROEMPP Chemie Lexikon, Thieme Verlag, Stuttgart, Bd.V, 1992** unter dem Stichwort "Sprühtrocknung" beschrieben.

Für die Herstellung von Pulverprodukten, die als Tensigkomponente - allein oder in Mischung mit anderen oberflächenaktiven Substanzen - Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside enthalten, ist dieses Verfahren jedoch wenig geeignet, da die erforderlichen hohen Temperaturen im Sprühturm zu einer teilweisen Zersetzung des Glucosidkörpers führen können. Die Folge sind Granulate bzw. Teilgranulate, die eine schlechte Farbqualität bzw. unbefriedigende anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen. Unter Teilgranulaten sind in diesem Zusammenhang Vorprodukte zu zu verstehen, aus denen unter Zusatz von geeigneten Wirkstoffen Wasch- und Reinigungsmittel durch Mischprozesse hergestellt werden können.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, ein neues Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelgranulaten und/oder -teilgranulaten zu entwickeln, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate, das sich dadurch auszeichnet, daß man wäßrige Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten in Gegenwart von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und/oder

üblichen Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffen in einem Turbinentrockner mit rotierenden Einbauten entwässert und gleichzeitig granuliert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich hellfarbige und praktisch wasserfreie Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate erhalten lassen, wenn man die Trocknung und Granulierung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten in Gegenwart von Tensiden und/ oder anderen typischen Inhaltsstoffen in einem Turbinentrockner durchführt. Die Produkte sind lagerstabil und zeichnen sich zudem durch eine enge Korngrößenverteilung aus.

**Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside**, die als Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren in Betracht kommen, folgen der Formel (I),

$$R^1O-(R^2O)_x-[G]_p \qquad (I)$$

in der

$R^1$ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,

$R^2$ für eine Alkylengruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

x für 0 oder Zahlen von 1 bis 30

[G] für einen Zuckerrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen und

p für eine Zahl von 1 bis 10

steht.

Bevorzugt sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, die sich von Aldosen bzw. Ketosen und wegen ihrer leichten Verügbarkeit insbesondere von der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyloligoglykoside sind somit die Alkyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindunge stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Bevorzugt sind Alkyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0; besonders bevorzugt sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Rest $R^1$ kann sich von gesättigten und/oder ungesättigten primärem Alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 10 bzw. 12 bis 18 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Caprinalkohol, 2-Ethylhexanol, Caprylalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie technische Schnitte, die diese

Alkohole in unterschiedlichen Mengen enthalten können. Bevorzugt sind Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside auf Basis von $C_{8/10}$- bzw. $C_{12/14}$-Kokosfettalkohol.

Die Alkyl und/oder Alkenyloligoglykoside können ferner in Form ihrer Addukte mit 1 bis 30 Mol Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxid vorliegen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung stellt beispielsweise die sauer katalysierte Acetalisierung von Glucose mit Fettalkoholen dar. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei auf die Europäische Patentanmeldung **EP-A1-0 301 298** verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside werden in Form wäßriger Pasten eingesetzt, die einen Wassergehalt von 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% - bezogen auf die Paste - aufweisen können.

Zur Herstellung von Granulaten und Teilgranulaten ist es vorteilhaft, weitere Inhaltsstoffe, beispielsweise anionische oder nichtionische Tenside, Builder, Stellmittel etc., gemeinsam mit den Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten zu einem trockenen, rieselfähigen Granulat zu verarbeiten.

Die **anionischen Tenside** können beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe, die von Seifen, Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkansulfonaten, Alkylethersulfonaten, alpha-Sulfofettsäuren, innenständigen Sulfofettsäuren, alpha-

Estersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten mit konventioneller oder eingeengter Homologenverteilung, Glycerinethersulfaten, Monoglycerid-(ether)sulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Alkyloligoglucosidsulfaten, Isethionaten, Tauriden, Sarcosinaten, Ethercarbonsäuren, Sulfosuccinaten, Sulfotriglyceriden und Alkyl-(ether)- phosphaten gebildet wird.

Als **nichtionischen Tenside** kommen z. B. Stoffe in Betracht, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern mit konventioneller oder eingeengter Homologenverteilung, Alkylphenolpolyglycolethern, Mischethern, Aminoxiden, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbaten gebildet wird.

Unter **Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe** sind beispielsweise Mischungskomponenten ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkali- und Erdalkaliphosphaten und -phosphonaten, Zeolithen, NTA, EDTA, Citronensäure, Polycarbonsäuren, Alkali- und Erdalkalicarbonaten, -sulfaten, -silicaten, -boraten und -citraten, Stärke, Saccharose, Polydextrose, Aktivsauerstoffträgern, Bleichaktivatoren, optischen Aufhellern und Entschäumern gebildet wird, zu verstehen.

Das Verhältnis der einzelnen Komponenten untereinander ist unkritisch, solange sichergestellt ist, daß die Einsatzstoffe problemlos, d. h. unter Zuhilfenahme üblicher Pumpen oder anderer Fördermittel, in den Turbinenmischer eindosiert werden können. Im Hinblick auf die vorliegende Aufgabenstellung sind solche Mischungen bevorzugt, die nach Trockung und Granulierung Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -

teilgranulate mit einem Gehalt an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden von 2 bis 90, vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die Granulate - ergeben.

Unter **Turbinentrocknern** sind zylindrische Trockenapparaturen, vorzugsweise in horizontaler Bauweise zu verstehen, in denen rotierende Einbauten mit hoher Drehzahl für eine feine Verteilung des Trockengutes sorgen. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei diesen Einbauten beispielsweise um Flügel, Schaufeln oder Paddeln, die auf einer rotierenden Welle (Umfangsgeschwindigkeit 5 bis 25 m/s, vorzugsweise 10 bis 20 m/s) angebracht sind. Die eigentliche Trocknung kann bei Wandtemperaturen von 100 bis 180°C und Gasphasentemperaturen von 150 bis 220°C vorzugsweise in Gegenwart von Luft, Inertgasen wie beispielsweise Stickstoff oder überhitztem Wasserdampf stattfinden, wobei der Wärmeübergang durch Konvektion sowie die beheizte Wandung des Trockners erfolgt. Im Hinblick auf die Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate sich eine Temperatur der Gasphase von 150 bis 220°C als optimal erwiesen. Die Abtrennung des Trokkengutes kann beispielsweise mit Hilfe eines Zyklons und/oder eines Schlauchfilters erfolgen.

Da die aufgeheizte Luft bzw. das aufgeheizte Inertgas gleichzeitig mit dem zu trocknenden feuchten Produkt in den Trockner eingebracht wird, findet eine augenblickliche Verdampfung des Wassers statt. Aufgrund der hohen Verdampfungswärme von Wasser führt dies zu einem temperaturstabilisierenden Effekt, so daß die Trocknung auch bei hohen Temperaturen erfolgen

kann, ohne daß es zu einer Zersetzung temperaturlabiler Produkte kommt.

Besondere Merkmale der erfindungsgemäß einzusetzenden Turbinentrockner sind somit die kurze Verweilzeit, das enge Verweilzeitspektrum und die hohe Temperaturstabilisierung, die eine möglichst schonende Behandlung des Trockengutes, gerade im Hinblick auf Zusammensetzung und Farbe, sicherstellen.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate weisen einen Restwassergehalt von 0,1 bis 5 Gew.-% und eine vorteilhaft enge Korngrößenverteilung auf. Sie eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Pulverwaschmitteln, in denen sie in Konzentrationen von 10 bis 100 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

## Beispiele

Die Herstellung der Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate wurde in einem horizontal angeordneten Turbo-Trockner (Typ ES 2050, Fa.Vomm, Mailand, Italien) mit einem Turbinendurchmesser von 0,34 m und einer Turbinenlänge von 2,4 m durchgeführt, in dem eine mit Schaufeln bzw. Flügeln besetzte Welle mit hoher Drehzahl rotierte.

Beispiel 1:

Einsatzstoffe

| | | |
|---|---|---|
| A) | 70 Gew.-Teile | $C_{12/14}$-Kokosalkyloligoglucosid, 50 gew.-%ige wäßrige Paste (Plantaren(R) 600 APG, Fa.Henkel KGaA) |
| B) | 15 Gew.-Teile | Zeolith A (Sasil(R), Fa.Henkel KGaA) |
| | 10 Gew.-Teile | Natriumsulfat |
| | 5 Gew.-Teile | Stärke |

Die Komponenten A) und B) wurden an zwei in Strömungsrichtung axial aufeinanderfolgenden Dosierstellen des Turbinentrockners kontinuierlich eingetragen.

Bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 Upm wurde die Mischung in einem heißen, turbulenten Luftstrom fein verteilt und gleichzeitig entwässert. Die Trocknungstemperatur lag bei 160 bis 180°C und wurde zum einen durch Konvektion und zum anderen über den beheizten Mantel des Trockners übertragen.

Die Abtrennung des granulierten Trockengutes vom Gasstrom erfolgte am Ausgang des Turbinentrockners mit Hilfe eines Zyklons und eines Schlauchfilters. Es wurde ein hellfarbiges, rieselfähiges Granulat mit enger Korngrößenverteilung erhalten, dessen Restwassergehalt 1,5 Gew.-% betrug.

Beispiel 2:

Beispiel 1 wurde wiederholt. Als Einsatzstoffe dienten:

| | | |
|---|---|---|
| A) | 55 Gew.-Teile | $C_{8/10}$-Kokosalkyloligoglucosid, 50 gew.-%ige wäßrige Paste; (Plantaren(R) 225 APG, Fa.Henkel KGaA) |
| | 15 Gew.-Teile | $C_{12/14}$-Kokosfettalkohol-2EO-sulfat-Natriumsalz, 70 gew.-%ige wäßrige Paste; (Texapon(R) N70, Fa.Henkel KGaA) |
| B) | 12 Gew.-Teile | Zeolith A (Sasil(R), Fa.Henkel KGaA) |
| | 10 Gew.-Teile | Natriumcarbonat |
| | 8 Gew.-Teile | Stärke |

Es wurde ein hellfarbiges, rieselfähiges Granulat mit enger Korngrößenverteilung erhalten, dessen Restwassergehalt 1,6 Gew.-% betrug.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittelgranulate und/oder -teilgranulate, **dadurch gekennzeichnet**, daß man wäßrige Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten in Gegenwart von anionischen und/oder nichtionischen Tensiden und/oder üblichen Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffen in einem Turbinentrockner mit rotierenden Einbauten entwässert und gleichzeitig granuliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt,

$$R^1O-(R^2O)_x-[G]_p \qquad (I)$$

in der

$R^1$ für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen,

$R^2$ für einen Alkylenrest mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

x für 0 oder Zahlen von 1 bis 30,

[G] für einen Zuckerrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen und

p für eine Zahl von 1 bis 10

steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Pasten einsetzt, die einen Wassergehalt von 20 bis 80 Gew.-% - bezogen auf die Paste - aufweisen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man anionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Seifen, Alkylbenzolsulfonaten, Olefinsulfonaten, Alkansulfonaten, Alkylethersulfonaten, alpha-Sulfofettsäuren, innenständigen Sulfofettsäuren, alpha-Estersulfonaten, Glycerinethersulfonaten, Alkylsulfaten, Alkylethersulfaten mit konventioneller oder eingeengter Homologenverteilung, Glycerinethersulfaten, Monoglycerid(ether)sulfaten, Hydroxymischethersulfaten, Alkyloligoglucosidsulfaten, Isethionaten, Tauriden, Sarcosinaten, Ethercarbonsäuren, Sulfosuccinaten, Sulfotriglyceriden und Alkyl(ether)phosphaten gebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nichtionische Tenside einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Fettalkoholpolyglycolethern mit konventioneller oder eingeengter Homologenverteilung, Alkylphenolpolyglycolethern, Mischethern, Aminoxiden, Zuckerestern, Sorbitanestern und Polysorbaten gebildet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Alkali- und Erdalkaliphosphaten und -phosphonaten, Zeolithen, NTA, EDTA, Citronensäure, Polycarbonsäuren, Alkali- und Erdalkalicarbonaten, -sulfaten, -silicaten, -boraten und -citraten, Stärke, Saccharose, Polydextrose, Aktivsauerstoffträgern, Bleichaktivatoren, optischen Aufhellern und Entschäumern gebildet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Trocknung bzw. Granulierung bei einer Wandtemperatur von 100 bis 180°C und einer Gasphasentemperatur von 150 bis 220°C durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Trocknung bzw. Granulierung in Gegenwart von Luft, Inertgas und/ oder überhitztem Wasserdampf durchführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/00593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INT. CL.$^5$ C11D11/00; C11D1/66

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)

INT. CL.$^5$ C11D ; B01J

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | EP, A, 0 340 966 (COLGATE-PALMOLIVE) 8 November 1989<br>see column 7; example 1 | 1 |
| A | WO, A, 8 702 053 (A.E. STALEY MANUFACTURING)<br>9 April 1987<br>see page 17; claim 1 | 1-6 |
| A | US, A, 4 536 319 (N. PAYNE) 20 August 1985<br>see examples | 1-6 |
| A | WO, A, 9 201 036 (HENKEL) 23 January 1992<br>see page 13; examples | 1-6 |
| A | EP, A, 0 411 477 (HENKEL) 6 February 1991<br>see page 3, line 16 - line 32; examples | 1-6 |

☐ 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

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 30 June 1993 (30.06.93) | 31 July 1993 (31.07.93) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>EUROPEAN PATENT OFFICE<br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9300593
SA 71200

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 30/06/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-0340966 | 08-11-89 | US-A- | 4894117 | 16-01-90 |
| | | AU-B- | 623644 | 21-05-92 |
| | | AU-A- | 3328489 | 02-11-89 |
| | | JP-A- | 2014297 | 18-01-90 |
| | | US-A- | 5100510 | 31-03-92 |
| WO-A-8702053 | 09-04-87 | US-A- | 4675127 | 23-06-87 |
| | | EP-A,B | 0238638 | 30-09-87 |
| | | JP-T- | 63501577 | 16-06-88 |
| US-A-4536319 | 20-08-85 | None | | |
| WO-A-9201036 | 23-01-92 | DE-A- | 4021476 | 09-01-92 |
| | | EP-A- | 0538294 | 28-04-93 |
| EP-A-0411477 | 06-02-91 | DE-A- | 3925858 | 07-02-91 |
| | | CA-A- | 2064583 | 05-02-91 |
| | | CN-A- | 1049181 | 13-02-91 |
| | | WO-A- | 9102046 | 21-02-91 |
| | | EP-A- | 0478688 | 08-04-92 |
| | | JP-T- | 4507260 | 17-12-92 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 93/00593

## I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C11D11/00; C11D1/66

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

| Klassifikationssytem | Klassifikationssymbole |
|---|---|
| Int.Kl. 5 | C11D ; B01J |

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

## III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

| Art.° | Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12] | Betr. Anspruch Nr.[13] |
|---|---|---|
| A | EP,A,0 340 966 (COLGATE-PALMOLIVE)<br>8. November 1989<br>siehe Spalte 7; Beispiel 1 | 1 |
| A | WO,A,8 702 053 (A.E.STALEY MANUFACTURING)<br>9. April 1987<br>siehe Seite 17; Anspruch 1 | 1-6 |
| A | US,A,4 536 319 (N.PAYNE)<br>20. August 1985<br>siehe Beispiele | 1-6 |
| A | WO,A,9 201 036 (HENKEL)<br>23. Januar 1992<br>siehe Seite 13; Beispiele | 1-6 |

-/--

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10] :

"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 ausgefuhrt)

"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 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 menreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 30.JUNI 1993 | 31. 07. 93 |
| **Internationale Recherchenbehörde** | **Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten** |
| EUROPAISCHES PATENTAMT | PFANNENSTEIN H. |

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

| Art ° | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | EP,A,0 411 477 (HENKEL)<br>6. Februar 1991<br>siehe Seite 3, Zeile 16 - Zeile 32;<br>Beispiele<br>----- | 1,6 |

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9300593
SA 71200

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 30/06/93
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|---|
| EP-A-0340966 | 08-11-89 | US-A- | 4894117 | 16-01-90 |
| | | AU-B- | 623644 | 21-05-92 |
| | | AU-A- | 3328489 | 02-11-89 |
| | | JP-A- | 2014297 | 18-01-90 |
| | | US-A- | 5100510 | 31-03-92 |
| WO-A-8702053 | 09-04-87 | US-A- | 4675127 | 23-06-87 |
| | | EP-A,B | 0238638 | 30-09-87 |
| | | JP-T- | 63501577 | 16-06-88 |
| US-A-4536319 | 20-08-85 | Keine | | |
| WO-A-9201036 | 23-01-92 | DE-A- | 4021476 | 09-01-92 |
| | | EP-A- | 0538294 | 28-04-93 |
| EP-A-0411477 | 06-02-91 | DE-A- | 3925858 | 07-02-91 |
| | | CA-A- | 2064583 | 05-02-91 |
| | | CN-A- | 1049181 | 13-02-91 |
| | | WO-A- | 9102046 | 21-02-91 |
| | | EP-A- | 0478688 | 08-04-92 |
| | | JP-T- | 4507260 | 17-12-92 |

EPO FORM P0473