



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 17/06, 3/37, 3/10	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17565 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00633 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1992 (23.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 10 510.9 30. März 1991 (30.03.91) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder: ZEISE, Christiane ; Dorfer Feldweg 28, D-4052 Korschenbroich 2 (DE). JACOBS, Jochen ; Teschensud- berg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). HÄRER, Jürgen ; Johannes-Hesse-Str. 3, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HUNDGEBURT, Franz ; Nehlbecksweg 19, D-4000 Düsseldorf 31 (DE). KRUSE, Hans-Friedrich ; Am Hal- lenbad 44, D-4052 Korschenbroich 2 (DE).</td><td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (euro- päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (euro- päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), LU (europäisches Patent), MC (europäi- sches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäi- sches Patent). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00633 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1992 (23.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 10 510.9 30. März 1991 (30.03.91) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder: ZEISE, Christiane ; Dorfer Feldweg 28, D-4052 Korschenbroich 2 (DE). JACOBS, Jochen ; Teschensud- berg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). HÄRER, Jürgen ; Johannes-Hesse-Str. 3, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HUNDGEBURT, Franz ; Nehlbecksweg 19, D-4000 Düsseldorf 31 (DE). KRUSE, Hans-Friedrich ; Am Hal- lenbad 44, D-4052 Korschenbroich 2 (DE).	(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (euro- päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (euro- päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), LU (europäisches Patent), MC (europäi- sches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäi- sches Patent). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00633 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1992 (23.03.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 10 510.9 30. März 1991 (30.03.91) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder: ZEISE, Christiane ; Dorfer Feldweg 28, D-4052 Korschenbroich 2 (DE). JACOBS, Jochen ; Teschensud- berg 50, D-5600 Wuppertal 12 (DE). HÄRER, Jürgen ; Johannes-Hesse-Str. 3, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HUNDGEBURT, Franz ; Nehlbecksweg 19, D-4000 Düsseldorf 31 (DE). KRUSE, Hans-Friedrich ; Am Hal- lenbad 44, D-4052 Korschenbroich 2 (DE).	(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (euro- päisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (euro- päisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), LU (europäisches Patent), MC (europäi- sches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäi- sches Patent). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: LOW-ALKALINE, CHLORINE AND PHOSPHATE-FREE DISHWASHER DETERGENTS IN THE FORM OF HEAVY POWDERS AND GRANULATES (54) Bezeichnung: NIEDERALKALISCHE, CHLOR- UND PHOSPHATFREIE MASCHINENGESCHIRRSPÜLMITTEL IN FORM VON SCHWERPULVERN UND -GRANULATEN (57) Abstract The description relates to low-alkaline, phosphate and chlorine-free dishwasher detergents containing calcium-bonding builder components, soda, waterglass, solid per-compounds, activators and tensides and, if desired, minor components in the form of a storable, fluid, dustless powder and/or granulate with bulk densities of over 650 g/l on the basis of a mixture, concentrated by simple mixing, of the finely divided solid components with fluid components absorbed therein, containing some 15 to 30 wt %, related to the total weight of the dishwasher detergent, of a poly(meth)acrylate compound, produced in a separate stage of the process, of the composition below (wt % related here to poly(meth)acrylate compound): (a) 35 to 60 wt % sodium salts of at least one homopolymeric or copolymeric (meth)acrylic acid; (b) 25 to 50 wt % sodium carbonate (calculated without water); (c) 4 to 20 wt % sodium sulphate (calculated without water); (d) 1 to 7 wt % water, which is premixed with at least one proportion of the fluid components and, if desired, a proportion of the finely divided solid components of the dishwasher detergent in a first partial stage and subsequently mixed with the remaining components of the dishwasher detergent. In addition, the description relates to suitable processes for the production of the dishwasher detergent in powdered or granulate form.				

(57) Zusammenfassung Beschrieben wird ein niederkalkalisches, phosphat- und chlorfreies Maschinengeschirrspülmittel enthaltend calciumbindende Builder-Komponenten, Soda, Wasserglas, feste Perverbindungen, Aktivatoren und Tenside sowie gewünschtenfalls Kleinkomponenten in Form eines lagerstabilisierfähigen, staubfreien Pulvers und/oder Granulats mit Schüttdichten oberhalb 650 g/l auf Basis eines durch einfaches Vermischen verdichteten Gemisches der feinteiligen Feststoffkomponenten mit darin aufgesogenen Flüssigkomponenten, enthaltend etwa 15 bis 30 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgewicht des Maschinengeschirrspülmittels - eines in getrennter Verfahrensstufe hergestellten Poly(meth)acrylat-Compounds der nachfolgenden Zusammensetzung (Gew.-% hier bezogen auf Poly(meth)acrylat-Compound): (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäure, (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet), (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet), (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser, das mit wenigstens einem Anteil der flüssigen Komponenten und gewünschtenfalls einem Anteil der feinteiligen Feststoffkomponenten des Maschinengeschirrspülmittels in einer ersten Teilstufe vorgemischt und nachfolgend mit den restlichen Bestandteilen des Maschinengeschirrspülmittels vereinigt worden ist. Beschrieben werden weiterhin geeignete Verfahren zur Herstellung dieser Maschinengeschirrspülmittel in Pulver- bzw. Granulatform.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
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	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Niederalkalische, chlor- und phosphatfreie Maschinengeschirrspülmittel in Form von Schwerpulvern und -granulaten

Die Erfindung betrifft ein neues niederalkalisches, phosphatfreies und chlorträgerfreies Maschinengeschirrspülmittel, das als lagerstabil riechselfähiges staubfreies Pulver und/oder als Granulat mit vergleichsweise hohen Schüttdichten - insbesondere im Bereich von etwa 750 bis 1.000 g/l - ausgebildet ist.

Die Erfindung geht dabei von den folgenden Konzeptionen aus:

Gegenüber den heute weit verbreiteten und insbesondere im Haushaltssektor eingesetzten Maschinengeschirrspülmitteln sollen die neuen Formulierungen die folgenden Vorteile besitzen:

Aufgrund einer vergleichsweise geringen Alkalität - die 10 Gew.-%ige wäßrige Lösung der erfindungsgemäßen Mittel zeigt beispielsweise einen pH-Wert von etwa 10,5 - sind die neuen Produkte weniger ätzend.

Die Forderung der chlorträgerfreien Ausgestaltung ergibt einen problemfreieren Umgang mit dem Material für den Benutzer und die Umwelt.

Der Verzicht auf Phosphate bzw. Polyphosphate entspricht der entsprechenden heutigen Forderung an Wasch- und Reinigungsmittel.

Die erfindungsgemäße Lehre geht dabei von der weiterführenden Konzeption aus, als Hauptbestandteil für die Calcium bindende Builder-Komponente(n) ein ganz bestimmtes granulares alkalisches phosphatfreies Reinigungsadditiv auf Basis ausgewählter Natriumsalze von homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäuren einzusetzen, das Gegenstand der älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE-P 39 37 469.6 der Anmelderin ist. Die

Offenbarung dieser älteren Anmeldung wird hiermit ausdrücklich auch zum Gegenstand der vorliegenden Erfindungsoffenbarung gemacht, wobei allerdings Angaben dieser älteren Anmeldung hier wiederholt werden, soweit sie zum Verständnis der erfindungsgemäßen Aufgabe und ihrer Lösung erforderlich sind.

Gegenstand der genannten älteren Anmeldung ist ein in bestimmter Weise zusammengesetztes granulares alkalisches phosphatfreies Reinigungsadditiv auf Basis von Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäure als kalkbindende Komponente, das sich aufgrund seiner guten Kalkbindungseigenschaften zum Ersatz der Polymerphosphate besonders eignet. Die organischen Polycarbonsäuresalze liegen dabei herstellungsbedingt in diesen Mitteln in Abmischung mit ausgewählten anorganischen Salzen - Natriumcarbonat und Natriumsulfat - vor. Diese Stoffgemische werden durch Sprühtrocknung eines entsprechenden wäßrigen Slurries erhalten. Das Schüttgewicht der bei der Sprühtrocknung anfallenden Pulver bzw. Granulate liegt im Bereich von 350 bis 550 g/l, wobei im konkreten Fall Schüttgewichte der Trockenprodukte im Bereich von 440 bis 450 g/l ausgewiesen sind. Die ältere Anmeldung gibt an, daß sich diese Poly(meth)acrylat-Compounds als Zusatzkomponente in Mitteln zum Reinigen harter Oberflächen eignen, wobei ausdrücklich auch der Anwendungsbereich der Geschirrspülmittel genannt ist. Es heißt dort weiterhin, daß diese phosphatfreien Builder-Komponenten üblicherweise separat von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln aufbewahrt und - je nach Bedarf - zusammen mit diesen in Wasch- oder Reinigungsprozessen eingesetzt werden sollen. Es wird auch die Möglichkeit erwähnt in besonderen Fällen diese Compounds granularen Reinigungsmitteln zuzumischen oder mit diesen zusammen weiter zu verarbeiten.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung will die in der älteren Anmeldung geschilderten Poly(meth)acrylat-Compounds als Hauptkomponente für den Phosphatersatz und damit für die Calciumbindung in Maschinengeschirrspülmitteln einsetzen. Dabei hat sich jetzt aber die folgende Schwierigkeit gezeigt: Die Dosierung solcher Geschirrspülmittel in Pulver- bzw. Granulatform ist an den Einsatz bzw. die Benutzung der in den Geschirrspülmaschinen vorgesehenen Einspülkammern für das feinteilige Reinigungsmittel

gebunden. Das Volumen dieser Kammern und damit die Aufnahmekapazität der jeweiligen Vorrichtung - beispielsweise einer üblichen Haushaltsgeschirrspülmaschine - ist nach den Raumbedürfnissen der alten Generation von stark verdichteten, hochalkalischen Chlorträger enthaltenden Geschirrspülmittel ausgelegt. Nur dieses vorgegebene Volumen steht für die Beschickung des Spülganges mit den Geschirrspülmitteln auch der neuen Generation zur Verfügung. Untersuchungen der Anmelderin haben hier gezeigt, daß die geforderte Dosierung des trockenen feinteiligen Geschirrspülmittels über die Einspülkammer eine so hinreichend verdichtete Materialbeschaffenheit im Pulver bzw. Granulat der neuartigen Zusammensetzung erfordert, daß der Einsatz der an sich hoch wirksamen Builder-Komponenten auf Basis der Poly(meth)acrylat-Compounds gemäß der älteren Anmeldung DE-P 39 37 469.6 Schwierigkeiten bereitet. Diese in doch beträchtlicher Menge einzusetzenden Mischkomponenten des Gesamtprodukts machen die Einstellung der geforderten hohen Schüttdichten im Fertigmaterial - die beispielsweise im Bereich von etwa 750 bis 1.000 g/l liegen sollen - derart problematisch, daß die Herstellung geeigneter Zubereitungsformen der erfindungsgemäß betroffenen Maschinengeschirrspülmittel zum Einsatz in den heute üblichen Haushaltsgeschirrspülmaschinen einer eigenständigen weiterführenden Entwicklung bedurfte. Die Lehre der im nachfolgend geschilderten Erfindung befaßt sich damit. Sie geht dabei von der Zusatzbedingung aus, daß die Herstellung der Pulver bzw. Granulate der neuen Zusammensetzung durch einfache Misch- und Granuliertverfahren möglich sein soll, ohne daß es des Einsatzes zusätzlicher apparativer Maßnahmen - beispielsweise einer Verdichtung des Stoffgemisches durch Extrusion oder Behandlung im Walzenspalt - bedarf.

Erste Versuche zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe zeigten, daß durch willkürliches Zusammenmischen der einzelnen Komponenten in praxisüblichen Mischgeräten nur niedere Schüttgewichte der Produkte erhalten werden, die beispielsweise maximal bei etwa 600 g/l liegen. Solche Werte sind für die geforderten beschränkten Dosiermengen problematisch. Weiterführende Arbeiten der Anmelderin haben dann gezeigt, daß durch die Einhaltung einer bestimmten Reihenfolge das Misch- und gegebenenfalls Granulationsverfahren so abgewandelt werden kann, daß die geforderten hohen Schüttdichten oberhalb 650 g/l und insbesondere im Bereich von etwa 750 bis 1.000 g/l

eingestellt werden können, auch ohne daß es einer zusätzlichen mechanischen Verdichtung des Mischgutes bedarf. Wesentlich ist für die verschiedenen Ausführungsformen im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre, daß in einem ersten Teilschritt des Mischverfahrens das in getrennter Verfahrensstufe hergestellte Poly(meth)acrylat-Compound der in der genannten älteren Anmeldung beschriebenen Art zusammen mit wenigstens einem Anteil der flüssigen Mischkomponenten und gewünschtenfalls einem Anteil weiterer feinteiliger Feststoffkomponenten zu einem Vorgemisch verdichtet wird, in das dann die weiteren Mischungsbestandteile eingegeben werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein niederalkalisches, phosphat- und chlorfreies Maschinengeschirrspülmittel enthaltend calciumbindende Builder-Komponenten, Soda, Wasserglas, feste Perverbindungen, Aktivatoren und Tenside sowie gewünschtenfalls Kleinkomponenten in Form eines lagerstabil rieselfähigen staubfreien Pulvers und/oder Granulats mit Schüttdichten oberhalb

650 g/l. Das Geschirrspülmittel ist aufgebaut auf Basis eines durch einen einfachen Mischvorgang verdichteten Gemisches der feinteiligen Feststoffkomponenten mit darin aufgesogenen Flüssigkomponenten und enthält etwa 15 bis 30 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgewicht des Maschinengeschirrspülmittels - eines in getrennter Verfahrensstufe hergestellten Poly(meth)acrylat-Compounds der nachfolgenden Zusammensetzung (Gew.-% hier bezogen auf Poly(meth)acrylat-Compound):

- (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäure,
- (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet),
- (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser.

Diese Hauptbuilder-Komponente auf Basis der Natriumsalze homopolymerer und/oder copolymerer (Meth)acrylsäuren ist in einer ersten Teilstufe des Mischverfahrens mit wenigstens einem Anteil der flüssigen Komponenten und

gewünschtenfalls einem Anteil der feinteiligen Feststoffkomponenten des Maschinengeschirrspülmittels vorgemischt und nachfolgend mit den restlichen Bestandteilen des Mittels vereinigt worden.

Die Hauptkomponente für die der erfindungsgemäßen Lehre zugrundeliegende Problematik ist die Poly(meth)acrylat-Komponente aus der Lehre der genannten älteren Anmeldung, zu deren Beschaffenheit im nachfolgenden die wesentlichen Angaben noch einmal gemacht werden:

Die zuvor definierten schwach Wasser enthaltenden Salzgemische der Komponenten zu (a) bis (d) stellen lagerbeständige und rieselfähige Produkte aus der Sprühtrocknung dar, obwohl die darin vorliegenden polymeren Carbonsäuren durchgängig in Form der Natriumsalze zugegen sind. In bevorzugten Ausführungsformen betragen die Anteile dieser Komponenten des Poly(meth)acrylat-Compounds:

- (a) 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere 45 bis 52 Gew.-%
- (b) 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 38 Gew.-%
- (c) 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-%
- (d) 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-%

Die Komponente (a) besteht aus homopolymeren bzw. copolymeren Carbonsäuren in Form der Natriumsalze. Geeignete Homopolymere sind Polymethacrylsäure und bevorzugt Polyacrylsäure, beispielsweise solche mit einem Molekulargewicht von 800 bis 150.000 (auf Säure bezogen). Werden ausschließlich homopolymere Polyacrylsäuren (in Salzform) verwendet, beträgt deren Molekulargewicht im Interesse einer guten Rieselfähigkeit und Lagerbeständigkeit vorzugsweise 1.000 bis 80.000 (auf Säure bezogen).

Geeignete Copolymere sind solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und vorzugsweise Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure und/oder Vinylestern. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, wie sie beispielsweise in EP 25551-B1 charakterisiert sind. Es handelt sich dabei um Copolymerisate, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% insbesondere an Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 60 bis 85

Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihr Molekulargewicht, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000 und vorzugsweise 10.000 bis 120.000. Besonders geeignet sind entsprechende Verbindungen mit mittleren Molgewichten im Bereich von etwa 50.000 bis 100.000.

Mit Vorteil lassen sich auch Gemische verschiedener Homo- und Copolymere einsetzen, insbesondere Gemische aus homopolymerer Acrylsäure und den vorstehend beschriebenen Copolymeren aus 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. Derartige Gemische, die sich durch günstige Korneigenschaften und hohe Lagerbeständigkeit auszeichnen, können zum Beispiel aus 10 bis 50 Gew.-% homopolymerer Acrylsäure und 90 bis 50 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymeren bestehen. In diesen Gemischen können auch hochpolymere Polyacrylsäuren mitverwendet werden, die bei alleinigem Einsatz etwas mehr zum Kleben bzw. Zerfließen der Körner neigen als niedermolekulare Polyacrylate.

Wie im einzelnen in der genannten älteren Patentanmeldung angegeben, können im konkreten Fall beispielsweise Poly(meth)acrylat-Compounds aus den angegebenen Komponenten (a) bis (d) hergestellt werden, die sich durch einen Gehalt von ca. 50 Gew.-% (a), ca. 40 Gew.-% (b) und 5 bis 6 Gew.-% (c) bei einem Wassergehalt (d) von ca. 4 Gew.-% kennzeichnen. Rieselfähige Materialien mit einer mittleren Korngröße im Bereich von etwa 0,2 bis 1,2 mm sind bevorzugte Mischungskomponenten der hier betroffenen Art im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre. Ihr Schüttgewicht liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 400 bis 450 g/l.

Unter Einsatz doch beträchtlicher Mengen dieser Builder-Komponenten mit vergleichsweise geringem Schüttgewicht können in der im nachfolgenden noch im einzelnen angegebenen Weise die erfindungsgemäß angestrebten Maschinengeschirrspülmittel hoher Schüttdichte durch ein einfaches Mischverfahren in an sich bekannten Mischvorrichtungen, beispielsweise einem Lödigmischer, hergestellt werden. Wesentlich ist für die Einstellung des angestrebten Ergebnisses die richtige Reihenfolge bei der Vermischung der insgesamt einzuarbeitenden Komponenten. Bevorzugte Maschinengeschirrspül-

mittel im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre setzen sich dabei aus den folgenden Mischungskomponenten zusammen:

ca. 15 bis 25 Gew.-% der Poly(meth)acrylat-Compounds;

ca. 30 bis 40 Gew.-% wasserfreie Soda als zusätzliche Mischkomponente, die zusätzlich zu dem bereits über die Poly(meth)acrylat-Compounds eingetragenen Sodamengen eingearbeitet werden;

ca. 10 bis 25 Gew.-% Wasserglas (wasserfrei berechnet), das allerdings in einer Ausführungsform der Erfindung anteilsweise auch als Granulierhilfsmittel in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt werden kann;

ca. 5 bis 25 Gew.-% Co-Builder, wobei hier insbesondere kristallwasserhaltiges Natriumcitrat in Betracht kommt;

ca. 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat;

ca. 0 bis 5 Gew.-% tensidischer Verbindungen, wobei hier in erster Linie Niotenside und insbesondere bei Raumtemperatur flüssige Komponenten dieser Art in Betracht kommen;

ca. 1 bis 5 Gew.-% TAED als Bleichaktivator sowie

in Mengen unter 2 Gew.-% Kleinkomponenten wie Enzyme - hier insbesondere Amylasen und/oder Proteasen -, Duftstoffe, die üblicherweise gelöst in flüssigen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden können sowie gewünschtenfalls Farbstoffe.

Die in den Rahmen der Erfindung fallende Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel in Form von nicht staubenden, lagerstabil rieselfähigen Pulvern und/oder Granulaten mit Schüttdichten im Bereich von bevorzugt 750 bis 1.000 g/l kennzeichnet sich dadurch, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponente auf Basis der in getrenntem Verfahren gewonnenen Poly(meth)acrylat-Compounds mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte dieses

Vorgemisches vermischt und nachfolgend - gewünschtenfalls nach einer Zwischentrocknung - die weiteren Bestandteile des Maschinengeschirrspülmittels mit dem so gewonnenen Vorgemisch vereinigt.

Als Flüssigphase werden in der ersten Verfahrensteilstufe insbesondere die unter Normalbedingungen flüssigen Tensidverbindungen - insbesondere also die entsprechenden Niotenside - sowie gewünschtenfalls weitere Flüssiganteile der Gesamtrezeptur eingesetzt. In Betracht kommen hier die in Trägerflüssigkeiten gelösten Duftstoffe und/oder begrenzte Mengen an Wasser bzw. wäßrigen Lösungen von Mischungskomponenten des angestrebten Geschirrspülmittels. Im zuletzt genannten Fall eignen sich insbesondere wäßrige Lösungen eines Anteils des einzusetzenden Wasserglases.

In der ersten Teilstufe des erfindungsgemäßen Mischverfahrens wird das Poly(meth)acrylat-Compound in der Regel in Abmischung mit wenigstens einer weiteren Komponente des Geschirrspülmittels mit den Flüssigkomponenten beaufschlagt. In Betracht kommt hier beispielsweise eine Vorstufe, in der die Hauptbuilder-Komponente in Abmischung mit Perborat mit den flüssigen Niotensiden und der Lösung der Duftstoffe beaufschlagt und innig vermischt wird. Nachfolgend werden die restlichen Komponenten zugegeben und das Gesamtgemisch in der Mischvorrichtung durchgearbeitet und homogenisiert. Die Mitverwendung zusätzlicher Flüssigkeitsmengen, insbesondere also der Einsatz von zusätzlichem Wasser, ist hier nicht erforderlich. Das angefallene Stoffgemisch liegt dann als rieselfähiges nicht staubendes Pulver der gewünschten hohen Schüttdichten etwa im Bereich von 800 bis 900 g/l vor.

In einer anderen Ausführungsform wird auf eine stärkere Agglomerierung unter Ausbildung schwerer Agglomeratteilchen Wert gelegt. Hierbei kann der Einsatz größerer Flüssigkeitsmengen zweckmäßig bzw. notwendig sein, wobei dann bereits größere Mengen der zu vereinigenden Komponenten zusammen mit dem Poly(meth)acrylat-Compound der Vormischung unterworfen werden können. Hier kann beispielsweise diese Hauptbuilder-Komponente zusammen mit der Soda, wenigstens einem Anteil des feinteiligen festen Wasserglases und dem Natriumcitrat vermischt und durch Zugabe von beschränkten Mengen an Wasser und/oder wäßrigen Wasserglaslösungen verdichtend agglomeriert werden. Wird beispielsweise in einem Lödige-Pflugscharmischer mit Messerkranz

gearbeitet, so fallen in der in den nachfolgenden Beispielen im einzelnen angegebenen Arbeitsweise schwere Granulate mit Schüttgewichten im Bereich bis 950 g/l an.

Zur Einstellung besonders hoher Schüttgewichte kann folgende Verfahrensmodifikation führen: in einer vorbereitenden Verfahrensstufe wird die wasserfreie Soda mit geringen Mengen Wasser anhydratisiert und in dieser Form in das Granulationsverfahren gegeben. Die letztlich anfallenden Schüttgewichte können dann im Bereich von 1000 g/l liegen.

Wird im Rahmen dieses Granulationsverfahrens Wasser in solchen Mengen als Hilfsflüssigkeit mitverwendet, daß eine Restfeuchte des Fertigprodukts den Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-% überschreitet, so kann es zweckmäßig sein die gebildeten Vorgranulate einer Zwischentrocknung zu unterwerfen. Geeignet ist hierzu beispielsweise die Trocknung in der Wirbelschicht. In aller Regel reicht eine solche Trocknungsbehandlung mit Guttemperaturen im Bereich um etwa 80°C für einen begrenzten Zeitraum - beispielsweise 10 bis 15 Minuten - um die gewünschte Restfeuchte im Produkt innerhalb des Bereichs von etwa 4 bis 7 Gew.-% einzustellen.

Die Vorgranulate werden dann mit den noch fehlenden Komponenten des Geschirrspülmittels zum Fertigprodukt abgemischt. Die Mischzeit liegt in allen hier dargestellten Fällen sowohl in der Vorstufe der verdichtenden Abmischung unter Einfluß von Flüssigkomponenten wie in der nachfolgenden Endabmischung mit den weiteren Komponenten im Bereich weniger Minuten, beispielsweise im Bereich von 1 bis 5 Minuten.

In einer besonderen Ausführungsform kann es bei der Herstellung von feinen Granulatkörnern zweckmäßig sein durch Abpudern der Oberfläche des gebildeten Granulatkorns eine weiterführende Stabilisierung und Egalisierung einzustellen. Geeignet sind hierzu insbesondere geringe Anteile des mit zu verwendenden feinstteiligen Wasserglaspulvers.

B e i s p i e l e

Die Schüttgewichte der wesentlichen in den nachfolgenden Beispielen eingesetzten Einzelkomponenten waren die folgenden:

Na ₂ CO ₃	1080 g/l
Tri-Natrium-Citrat x 2 H ₂ O	870 g/l
Na-perborat x H ₂ O	540 g/l
Wasserglas (Portil A)	840 g/l
Poly(meth)acrylat-Compound	395 g/l

Vergleichsbeispiel

Die nachfolgenden Rohstoffe werden in den angegebenen Mengen in einem Lödige-Mischer mit Messerkranz gemäß den folgenden Bedingungen vermischt: Vorlegen der Komponenten 1 bis 5 und 7 bis 10, anschließend Zugabe der Flüssigkomponenten 6 und 11 (bei laufendem Mischer), Mischzeit 4 Minuten.

1.	Poly(meth)acrylat-Compound	22 Gew.-%
2.	Na ₃ -Citrat x 2 H ₂ O	5 Gew.-%
3.	Wasserglas (Portil A)	20 Gew.-%
4.	Soda (wasserfrei)	29 Gew.-%
5.	Na-Perborat x H ₂ O	7 Gew.-%
6.	Niotensid (Handelsprodukt "Plurafac LF 403" der Firma BASF)	4 Gew.-%
7.	NaHCO ₃	9,4 Gew.-%
8.	TAED	2 Gew.-%
9.	Amylase	0,5 Gew.-%
10.	Protease	0,5 Gew.-%
11.	Parfüm gelöst in flüssigem Paraffin	0,6 Gew.-%

Das Schüttgewicht des in dieser Weise hergestellten Pulvers beträgt 600 g/l.

Beispiel 1

Unter Beibehaltung der Rezeptur aus dem Vergleichsbeispiel wird wie folgt gearbeitet:

Vorlegen der Komponenten zu 1 und 5, Zugabe der Komponenten zu 6 und 11, 2 Minuten Mischzeit im Lödige-Mischer. Nach Ablauf der Vormischung erfolgt die Zugabe der restlichen Komponenten, Gesamtmischzeit: 4 Minuten.

Das Schüttgewicht des angefallenen rieselfähigen Pulvers beträgt 780 g/l.

Beispiel 2

Ein Mehrkomponentengemisch der im nachfolgenden angegebenen Zusammensetzung wird wie in Beispiel 1 zweistufig aufgearbeitet, d. h. zunächst werden die Komponenten 1 und 5 vorgelegt und die Komponenten 6 und 11 zugegeben, nach 2 Minuten Mischzeit erfolgt die Zugabe der restlichen Komponenten, Gesamtmischzeit: 4 Minuten.

1.	Poly(meth)acrylat-Compound	20 Gew.-%
2.	Na ₃ -Citrat x 2 H ₂ O	10 Gew.-%
3.	Wasserglas (Portil A)	20 Gew.-%
4.	Soda (wasserfrei)	37,4 Gew.-%
5.	Na-Perborat x H ₂ O	7 Gew.-%
6.	Niotensid (Handelprodukt "Plurafac LF 403" der Firma BASF)	2 Gew.-%
7.	NaHCO ₃	-
8.	TAED	2 Gew.-%
9.	Amylase	0,5 Gew.-%
10.	Protease	0,5 Gew.-%
11.	Parfüm, gelöst in flüssigem Paraffin	0,6 Gew.-%

Das Schüttgewicht des angefallenen staubfreien und lagerbeständig rieselfähigen Pulvers liegt bei 900 g/l.

Beispiele 3 bis 5

Die in der ersten Verfahrensteilstufe eingesetzten Stoffgemische sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Beispiele	3	4	5
	Gew.-%	Gew.-%	Gew.-%
1. Poly(meth)acrylat-Compound	23	26	21,7
2. Soda (wasserfrei)	43	39,6	40,5
3. Wasserglas (Portil A)	17	-	13
4. 37 %ige wäßrige Wasserglaslösung (Wasserglas N(3.0))	17	18,9	6,5
5. Niotensid (Handelsprodukt "Plurafac LF 403" der Firma BASF)	-	-	2,2
6. Wasser	-	-	7,7
7. Festes Wasserglaspulver (Portil A) zum Abpudern	-	2,3	8,4
8. Na ₃ -citrat x 2 H ₂ O	-	13,2	-

Die Herstellung der Granulate erfolgte hier folgendermaßen: Die festen Komponenten werden vorgelegt und anschließend mit den Flüssigkomponenten in einem Lödige-Pflugschermischer mit Messerkranz granuliert.

Granulationszeit:

Beispiel 3:	2 Minuten; kein Abpudern
Beispiel 4:	2 Minuten; Abpudern mit Portil A für 30 Sek.
Beispiel 5:	2,5 Minuten; Abpudern mit Portil A für 40 Sek.

Es schließt sich eine kurze Trocknung der Granulate in Wirbelschicht mit einem Warmluftstrom an, wobei Restfeuchtegehalten im Bereich von etwa 4 bis 7 Gew.-% eingestellt werden.

Die jeweils in diesem ersten Vormisch-Teilschritt gewonnenen Granulate werden nach folgender Rezeptur zur Endabmischung gebracht:

Poly(meth)acrylat-Compound	20 Gew.-%
Na ₃ -citrat x 2 H ₂ O	10 Gew.-%
Wasserglas (Portil A)	20 Gew.-%
Soda (wasserfrei)	35,4 Gew.-%
Perborat	7 Gew.-%
Amylase	0,5 Gew.-%
Protease	0,5 Gew.-%
TAED	2 Gew.-%
Niotensid	2 Gew.-%
Parfüm	0,6 Gew.-%

Die Schüttgewichte der Endabmischungen gemäß Beispielen 3 bis 5 sind die folgenden:

Beispiel 3:	750 g/l
Beispiel 4:	890 g/l
Beispiel 5:	950 g/l

Wird Beispiel 5 derart abgewandelt, daß zur Granulatgewinnung in einer Vorstufe die wasserfreie Soda (40,5 Gew.-%) zunächst mit einem Teil des freien Wassers (4,0 Gew.-%) aus der angegebenen Rezeptur versetzt und damit anhydratisiert wird, bevor die Granulierung erfolgt, wird letztlich ein Produkt mit einem Schüttgewicht von 1020 g/l erhalten.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Niederalkalisches, phosphat- und chlorfreies Maschinengeschirrspülmittel enthaltend Calcium bindende Builder-Komponenten, Soda, Wasserglas, feste Perverbindungen, Aktivatoren und Tenside sowie gewünschtenfalls Kleinkomponenten in Form eines lagerstabil rieselfähigen, staubfreien Pulvers und/oder Granulats mit Schüttdichten oberhalb 650 g/l auf Basis eines durch den Mischvorgang verdichteten Gemisches der feinteiligen Feststoffkomponenten mit darin aufgesogenen Flüssigkomponenten, enthaltend etwa 15 bis 30 Gew.-% - bezogen auf Gesamtgewicht des Maschinengeschirrspülmittels - eines in getrennter Verfahrensstufe hergestellten Poly(meth)acrylat-Compounds der nachfolgenden Zusammensetzung (Gew.-% hier bezogen auf Poly(meth)acrylat-Compound):
 - (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäure,
 - (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
 - (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet),
 - (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser,das mit wenigstens einem Anteil der flüssigen Komponenten und gewünschtenfalls einem Anteil der feinteiligen Feststoffkomponenten des Maschinengeschirrspülmittels in einer ersten Teilstufe vorge-mischt und nachfolgend mit den restlichen Bestandteilen des Maschi-nengeschirrspülmittels vereinigt worden ist.
2. Maschinengeschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1.000 g/l aufweist.
3. Maschinengeschirrspülmittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-kennzeichnet, daß es als in getrennter Vorstufe hergestelltes

Poly(meth)acrylat-Compound ein Granulat der folgenden Zusammensetzung enthält:

40 bis 55 Gew.-% (vorzugsweise 45 bis 52 Gew.-%) der Komponente (a)

30 bis 45 Gew.-% (vorzugsweise 30 bis 38 Gew.-%) der Komponente (b)

5 bis 15 Gew.-% (vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%) der Komponente (c)

2 bis 6 Gew.-% (vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-%) der Komponente (d)

4. Maschinengeschirrspülmittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die nachfolgenden Komponenten in den angegebenen Mengenverhältnissen enthalten (Gew.-% bezogen auf Maschinengeschirrspülmittel):

etwa 15 bis 25 Gew.-% Poly(meth)acrylat-Compound

etwa 30 bis 40 Gew.-% wasserfreie Soda, das anteilsweise auch als Bicarbonat vorliegen kann

etwa 10 bis 25 Gew.-% Wasserglas (wasserfrei berechnet), das anteilsweise auch als Granulierhilfsmittel in Form einer wäßrigen Lösung eingesetzt worden sein kann

etwa 5 bis 25 Gew.-% Co-Builder, insbesondere Natriumcitrat (kristallwasserhaltig)

etwa 5 bis 10 Gew.-% Natriumperborat

etwa 0 bis 5 Gew.-% Tenside, insbesondere bei Raumtemperatur flüssige Niotenside

etwa 1 bis 5 Gew.-% TAED

jeweils als Kleinkomponenten Enzyme und Duftstoffe.

5. Maschinengeschirrspülmittel nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie Poly(meth)acrylat-Compounds auf Basis von Copolymeren der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit insbesondere Maleinsäure und/oder Vinylestern enthalten, deren mittleres Molekulargewicht bevorzugt im Bereich von etwa 10.000 bis 120.000, vorzugsweise im Bereich von etwa 50.000 bis 100.000 liegt.
6. Verfahren zur Herstellung der Maschinengeschirrspülmittel nach Ansprüchen 1 bis 5 in Pulver- und/oder Granulatform mit Schüttdichten im Bereich von 750 bis 1.000 g/l, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Verfahrensteilstufe die Builder-Komponente auf Basis der Poly(meth)acrylat-Compounds mit wenigstens einem Anteil flüssiger Mischungskomponenten unter Erhöhung der Schüttdichte vermischt, gewünschtenfalls einen Überschuß von Feuchtigkeit abtreibt und nachfolgend mit den weiteren Komponenten des Maschinengeschirrspülmittels vereinigt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigphase in der ersten Verfahrensteilstufe flüssige Tensidverbindungen, insbesondere entsprechende Niotenside, Lösungen von Duftstoffen in Trägerflüssigkeiten und/oder Wasser bzw. wäßrige Lösungen von Mischungskomponenten - hier insbesondere wäßrige Wasserglaslösungen - einsetzt.
8. Verfahren nach Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere im Rahmen einer Granulierung des Wirkstoffgemisches ein abschließendes Abpulvern und Verrunden des Granulats mit pulverförmigen Wasserglas vorgesehen wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Granulatbildung Soda in schwach anhydratisierter Form einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/00633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁵ : C11D 17/06; C11D 3/37; C11D 3/10

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.Cl⁵ : 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 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, 0368137 (HENKEL KGAA.) 16 May 1990 see page 3, line 14 - page 4, line 53; claims 1-7 ---	1-6
A	EP, A, 0364881 (HENKEL KGAA.) 25 April 1990 see page 3, line 56 - page 5, line 52; claim 1 ---	1-6,8
A	EP, A, 0217732 (ALMACA BIOPRODUKTE HERSTELLUNGS GMBH) 8 April 1987 see page 6, line 13 - line 15; claims 1,2; examples 1,3 ---	1
A	DE, A, 3743739 (BASF AG.) 6 July 1989 see claim 1 ---	1
P,A	EP, A, 0421664 (ROHM AND HAAS CO.) 10 April 1991 see column 7, line 6 - line 9; claims 1-6,11-13; examples 1-3 ---	1-6
P,A	DE, A, 3937469 (HENKEL KGAA.) 16 May 1991 (cited in the application) see claim 1; example 1	1-5

☐ 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

14 July 1992 (14.07.92)

Date of mailing of the international search report

20 July 1992 (20.07.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

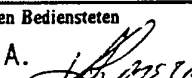
Telephone No.

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

EP 9200633
SA 57618

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. 14/07/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0368137	16-05-90	DE-A- 3838086 WO-A- 9005175 EP-A- 0442923 JP-T- 4501730	17-05-90 17-05-90 28-08-91 26-03-92
EP-A-0364881	25-04-90	DE-A- 3835918 WO-A- 9004629 JP-T- 4501129	26-04-90 03-05-90 27-02-92
EP-A-0217732	08-04-87	DE-C- 3532586	11-09-86
DE-A-3743739	06-07-89	None	
EP-A-0421664	10-04-91	AU-A- 6326490 JP-A- 4145200	11-04-91 19-05-92
DE-A-3937469	16-05-91	EP-A- 0432437	19-06-91

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 C11D17/06; C11D3/37; C11D3/10		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C11D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP,A,0 368 137 (HENKEL KGAA.) 16. Mai 1990 siehe Seite 3, Zeile 14 - Seite 4, Zeile 53; Ansprüche 1-7	1-6
A	EP,A,0 364 881 (HENKEL KGAA.) 25. April 1990 siehe Seite 3, Zeile 56 - Seite 5, Zeile 52; Anspruch 1	1-6,8
A	EP,A,0 217 732 (ALMACA BIOPRODUKTE HERSTELLUNGS GMBH) 8. April 1987 siehe Seite 6, Zeile 13 - Zeile 15; Ansprüche 1,2; Beispiele 1,3	1
A	DE,A,3 743 739 (BASF AG.) 6. Juli 1989 siehe Anspruch 1	1
-/--		
^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : " A " Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam zu betrachten 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 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		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
14. JULI 1992	20. 07. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	SERBETSOGLOU A. 	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	EP,A,0 421 664 (ROHM AND HAAS CO.) 10. April 1991 siehe Spalte 7, Zeile 6 - Zeile 9; Ansprüche 1-6,11-13; Beispiele 1-3 ---	1-6
P,A	DE,A,3 937 469 (HENKEL KGAA.) 16. Mai 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,5

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200633
SA 57618

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14/07/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0368137	16-05-90	DE-A- 3838086 WO-A- 9005175 EP-A- 0442923 JP-T- 4501730	17-05-90 17-05-90 28-08-91 26-03-92
EP-A-0364881	25-04-90	DE-A- 3835918 WO-A- 9004629 JP-T- 4501129	26-04-90 03-05-90 27-02-92
EP-A-0217732	08-04-87	DE-C- 3532586	11-09-86
DE-A-3743739	06-07-89	Keine	
EP-A-0421664	10-04-91	AU-A- 6326490 JP-A- 4145200	11-04-91 19-05-92
DE-A-3937469	16-05-91	EP-A- 0432437	19-06-91

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82