

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/38477 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00,
3/06, 3/39, 3/08, 3/10, 3/12

(DE). KRUPP, Ute; Eduard-Lucas-Strasse 26a, 45131 Essen (DE). GASSENMEIER, Thomas, Otto; Mannheimer Weg 16, 40229 Düsseldorf (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11425

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, DZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2000 (17.11.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(30) Angaben zur Priorität:
199 57 036.1 26. November 1999 (26.11.1999) DE

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

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

(72) Erfinder: MILLHOFF, Jürgen; Schützenstrasse 62, 40211 Düsseldorf (DE). SCHMIEDEL, Peter; Hassels-Strasse 62, 40599 Düsseldorf (DE). VON RYBINSKI, Wolfgang; Leinenweberweg 12, 40593 Düsseldorf

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF PARTICULATE WASHING OR CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG TEILCHENFÖRMIGER WASCH- ODER REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract: A method for the production of particulate washing or cleaning agents, or the pre-cursors suitable for production thereof, is disclosed, whereby a free-flowing acid component is coated on a particle, at least proportionally comprising an alkaline washing or cleaning agent containing material. The proportion of coated acid component is dependent on the radius according to the formula $m_c/(m_c+m_p) = c \cdot 1/r$, in which m_c = the mass of acid component, m_p = the mass of the particle, r = the radius of the particle and c = a factor of from 0,5 length units to 20 length units.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel oder zu deren Herstellung geeigneter Vorprodukte durch Aufbringen einer fliessfähigen sauren Komponente auf ein zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehendes Teilchen wird vorgeschlagen, wobei für den Anteil an aufgebrachter saurer Komponente in Abhängigkeit vom Radius die Formel $m_c/(m_c+m_p) = c \cdot 1/r$ gilt, in der m_c die Masse der sauren Komponente, m_p die Masse des Teilchens, r der Radius des Teilchens und c ein Faktor von 0,5 Längeneinheiten bis 20 Längeneinheiten ist.

WO 01/38477 A1

Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

Teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel bestehen normalerweise aus einer Vielzahl von Inhaltsstoffen, die wegen wechselseitiger Unverträglichkeiten in der Regel auf mehrere partikelförmige Komponenten verteilt in das gesamte Mittel eingearbeitet werden. Beispiele für derartige wechselseitig unverträgliche Inhaltsstoffe sind Bleichmittel und Bleichaktivator, die zwar unter Anwendungsbedingungen in wässriger Lösung miteinander reagieren sollen und dann eine erwünscht verstärkte Bleichleistung ergeben, die aber während der Lagerung nicht miteinander reagieren dürfen, da sie ansonsten nicht mehr für den gewünschten Anwendungszweck zur Verfügung stehen.

Ein weniger plakatives Beispiel für das nicht optimale Zusammenwirken einzelner Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln ergibt sich durch deren pH-abhängiges Leistungsvermögen. Während beispielsweise Enzyme und bestimmte Bleichsysteme im neutralen oder schwach sauren pH-Bereich ihr Leistungsoptimum aufweisen, benötigen beispielsweise Aniontenside und Builder einen alkalischen pH-Wert, um ihre Leistung voll zu entfalten. Ganz allgemein gilt, daß sowohl Schmutzteilchen wie auch die meisten Textilfasern mit steigendem pH-Wert eine zunehmende Zahl negativer Ladungen ausbilden, was zu steigender Abstoßung unter ihnen führt und daher dem gewünschten Waschergebnis zuträglich ist. Aus diesem Grund wird seit Alters her die Textilwäsche mit mehr oder weniger alkalischen Waschflotten durchgeführt. Für wässrige Lösungen zum Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel im Rahmen maschineller Reinigungsverfahren für Geschirr, gilt sinngemäß das gleiche.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma der verschiedenen pH-Optima für verschiedene

Wirkstoffe ergibt sich über die Zeitdimension des Wasch- beziehungsweise Reinigungs- vorgangs und besteht darin, zuerst einen pH-Wert einzustellen, bei dem bestimmte Inhaltsstoffe ihre Wirkung entfalten, und anschließend den pH-Wert so zu ändern, daß andere Inhaltsstoffe zur Wirkung kommen können. Auf diese Weise findet jeder Wirkstoff seine jeweils optimalen Bedingungen vor, die sich von den optimalen Bedingungen eines anderen Wirkstoffes unterscheiden können. Ein entsprechendes Wasch- oder Reinigungsverfahren, bei dem das zum Einsatz kommende wäßrige System anfänglich einen relativ niedrigen pH-Wert aufweist, der sich nach einer bestimmten Zeit auf einen höheren Wert einstellt, ist Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 199 57 038.

Zur Durchführung dieses Verfahrens ist es notwendig, alkalische Inhaltsstoffe des zum Einsatz kommenden Mittels, die wie oben ausgeführt für das gute Gesamtergebnis des Prozesses unverzichtbar sind, so zu konfektionieren, daß sie nicht zu Beginn, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt des Verfahrens in das wäßrige System gelangen.

Im Rahmen von Forschungsarbeiten zu diesem Thema wurde gefunden, daß dies durch Aufbringen einer Reaktivkomponente auf das alkalische Teilchen erreicht werden kann, wobei die aufzubringende Menge an mit dem alkalischen Teilchen an der Oberfläche reagierender Komponente in bestimmter Weise vom Durchmesser des alkalischen Teilchens abhängt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel oder zu deren Herstellung geeigneter Vorprodukte durch Aufbringen einer fließfähigen sauren Komponente auf ein zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehendes Teilchen, wobei für den Anteil an aufgebrachter saurer Komponente die Formel $m_s/(m_c+m_p) = c \cdot 1/r$ gilt, in der m_c die Masse der sauren Komponente, m_p die Masse des Teilchens, r der Radius des Teilchens und c ein Faktor von 0,5 Längeneinheiten bis 20 Längeneinheiten, insbesondere von 5 Längeneinheiten bis 10 Längeneinheiten, ist.

Unter einer sauren Komponente beziehungsweise einem alkalischen

Waschmittelinhaltsstoff wird dabei eine Substanz verstanden, deren Zugeben zu Wasser, welches einen pH-Wert von 7 aufweist, zu einem sauren beziehungsweise alkalischen pH-Wert führt.

In der angegebenen Formel ist zu beachten, daß m_c und m_p beziehungsweise r und die für c verwendete Längeneinheit in jeweils der gleichen Größeneinheit, beispielsweise kg beziehungsweise μm , eingehen.

Wenn nicht nur ein einziges Teilchen, sondern eine Vielzahl von Teilchen gleichzeitig behandelt werden soll, wie dies in aller Regel vorkommt, ist unter m_p die Gesamtmasse der zu behandelnden Teilchen und unter r deren mittlerer Teilchenradius zu verstehen.

Ein erfindungsgemäß zu behandelndes Teilchen kann gegebenenfalls alle Inhaltsstoffe eines Wasch- oder Reinigungsmittels enthalten, das heißt es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, ein fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel zu umhüllen. Bevorzugt ist jedoch, lediglich alle oder zumindest einige der alkalischen Inhaltsstoffe derartiger Mittel erfindungsgemäß zu behandeln, wobei die alkalischen Inhaltsstoffe als körnige Einzelsubstanzen vorliegen können oder zu mehreren in einem zu behandelnden Teilchen vorhanden sein können. Bei solchen alkalischen Inhaltsstoffen handelt es sich vorzugsweise um Alkalisilikate, Alkalialuminosilikate, Alkaliphosphate, Alkalicarbonate, Alkaliperborate und Alkalipercarbonate sowie deren Gemische, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorzugsweise so vor, daß man die flüssige oder pastöse, gegebenenfalls in geschmolzener Form vorliegende saure Komponente in einem Mischer oder einer Granuliervorrichtung auf das gegebenenfalls erwärme zum mindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehende Teilchen aufträgt. Besonders gute Umhüllungen werden erreicht, wenn man die saure Komponente über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 20 Minuten auf das Teilchen aufbringt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird, vermutlich - ohne an diese Theorie

gebunden sein zu wollen - durch die Neutralisationsreaktion des sauren Umhüllungsmaterials mit dem alkalischen Teilchen an dessen Oberfläche und zu einem gewissen Teil unter dessen Oberfläche, eine besonders dichte und vergleichsweise wenig beziehungsweise langsam wasserlösliche Umhüllungsschicht geschaffen, welche eine zuverlässige Dichtigkeit nach Eintrag in ein wässriges System aufweist und damit die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln mit einem stufenförmigen pH-Profil ermöglicht. Die erfindungsgemäß erhältlichen Teilchen enthalten in ihrem Kern nahezu ausschließlich die Bestandteile des ursprünglich eingesetzten Teilchens. Diesen Kern umgibt eine Schicht, in der von innen nach außen zunehmend höhere Konzentrationen an saurem Umhüllungsmaterial beziehungsweise dessen mit der alkalischen Komponente gebildetem Salz auftreten, wobei die Außenoberfläche gänzlich von saurem Umhüllungsmaterial gebildet werden kann. Durch diesen Schichtaufbau beobachtet man ein stufenförmiges Löseverhalten des umhüllten Teilchens. Bei Zutritt von Wasser löst sich anfänglich über eine gewisse Zeit praktisch kein alkalisches Material aus dem umhüllten Teilchen heraus, doch sobald die Umhüllungsschicht zumindest angelöst worden ist und nicht mehr vollständig das Teilchen umhüllt, steigt der pH-Wert des wässrigen Systems durch die Freisetzung des alkalischen Materials aus dem Kern sozusagen schlagartig an.

Bestandteile des Teilchens aus alkalischem Material können neben der Alkalikomponente alle üblichen mit dieser verträglichen Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sein, solange sie fest beziehungsweise fest konfektionierbar sind. Zu diesen gehören insbesondere weitere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, weitere Persauerstoffverbindungen, Persauerstoff-Aktivatoren, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte und weitere Hilfsstoffe, wie Farbübertragungsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe, wobei die Anwesenheit von Persauerstoff-Aktivatoren in dem Teilchen aus alkalischem Material weniger bevorzugt ist, wenn dieses Teilchen auch Persauerstoffverbindung enthält.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Teilchen werden, vorzugsweise nach Abmischung mit mindestens einer weiteren teilchenförmigen Komponente, als

Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt, wobei es sich um Mittel für das manuelle oder insbesondere maschinelle Waschen beziehungsweise Reinigen handeln kann. Die mindestens eine weitere Komponente enthält in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Wirkstoff, dessen Wasch- beziehungsweise Reinigungswirkung bei niedrigerem pH-Wert, als sich bei Auflösung der in dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Teilchen enthaltenen Alkalikomponente ergibt, höher ist als bei dem pH-Wert bei Auflösung des genannten Teilchens. Vorzugsweise wird dieser Wirkstoff aus Enzymen beziehungsweise Enzymmischungen ausgewählt, wobei im Falle der Mischungen die Einzelwirkstoffe auch in mehreren verschieden zusammengesetzten teilchenförmigen Komponenten enthalten sein können. Es ist auch möglich, die mindestens eine weitere Komponente von einer solchen Löslichkeit einzusetzen, daß sie unter den anfänglich niedrigeren pH-Bedingungen möglichst viel des in ihr enthaltenen Wirkstoffs freisetzt, der im wesentlichen aber erst nach pH-Anstieg durch die dann höhere Alkalität des ihn umgebenden wäßrigen Systems seine Wirkung voll entfaltet, oder der in anderer Weise mit der dann freigesetzten Alkalikomponente reagiert. Ein Beispiel für die letztgenannte Variante ist ein bei niedrigerem pH-Wert löslicher beziehungsweise löslich konfektionierter Bleichaktivator, der mit einem aus dem erfindungsgemäß umhüllten Teilchen freigesetzten Bleichmittel reagiert und dadurch, daß er bereits gelöst vorliegt, äußerst rasch eine starke Bleichwirkung entfalten kann.

Beispiele

Beispiel 1

1 kg spheronisiertes Natriumpercarbonat mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 400 µm wurden mit 25 g Stearinsäure (Schuppen) in kaltem Zustand vorgemischt. Diese Vormischung wurde in einen auf 90 °C (Manteltemperatur) vorgeheizten handelsüblichen Pflugscharmischer mit Stollenschaufel verbracht. Bei Drehzahl Stufe 2 und einer gemessenen Produkttemperatur von 80 °C wurde für 20 min reaktiv compoundiert. Das heiße Produkt wurde entnommen und kann nach dem Abkühlen in üblicher Weise, zum Beispiel zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, verwendet werden.

Beispiel 2

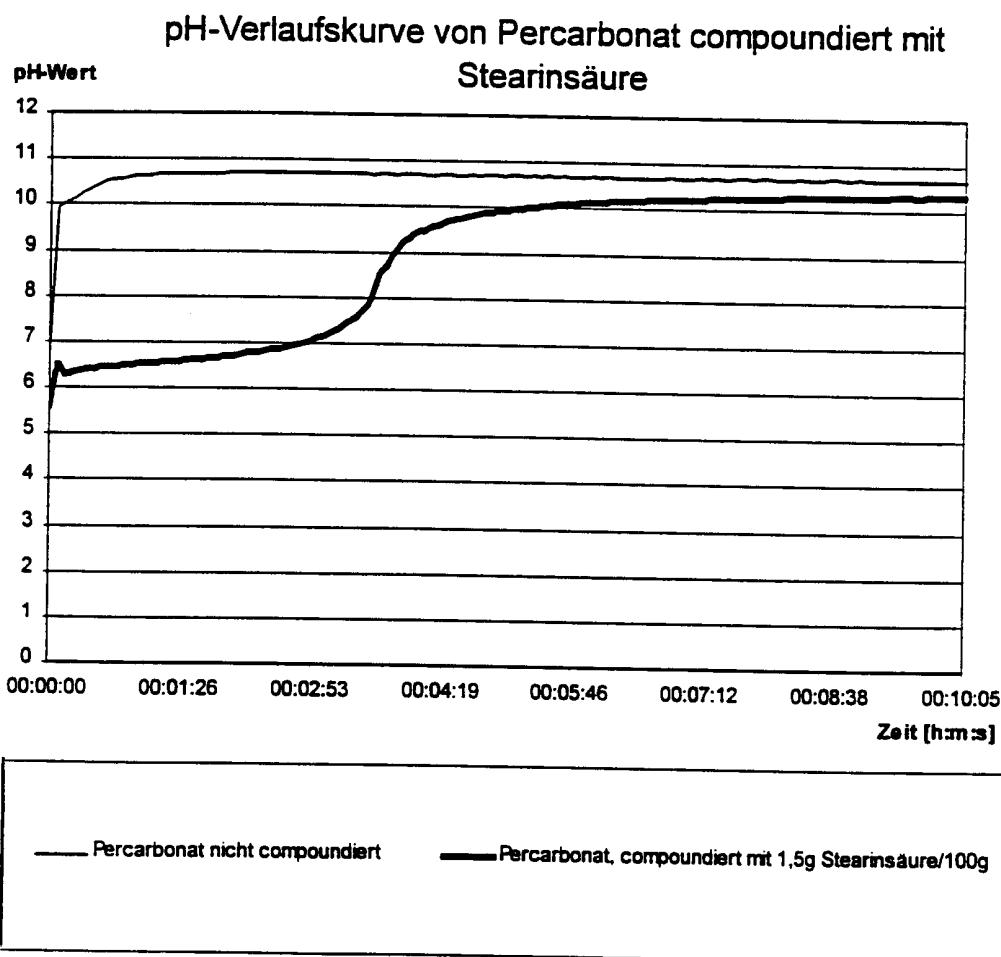
Jeweils 100 g spheronisiertes Natriumpercarbonat mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1400 µm wurden in einem Becherglas mit 2,5 g beziehungsweise 1,5 g Stearinsäure versetzt und auf eine Produkttemperatur von ca. 80 °C unter Rühren erwärmt. Nach Aufnahme der geschmolzenen Stearinsäure in die alkalischen Partikel wurde noch weitere 20 min bei ca. 80°C reaktiv compoundiert.

In Fig. 1 ist die pH-Verlaufskurve nach Inkorporierung in Wasser des durch Auftrag von 1,5 g Stearinsäure hergestellten Produktes wiedergegeben. Zum Vergleich enthält Fig. 1 auch die pH-Verlaufskurve des nicht umhüllten Percarbonats.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel oder zu deren Herstellung geeigneter Vorprodukte durch Aufbringen einer fließfähigen sauren Komponente auf ein zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehendes Teilchen, wobei für den Anteil an aufgebrachter saurer Komponente in Abhängigkeit vom Radius die Formel $m_s/(m_c+m_p) = c \cdot 1/r$ gilt, in der m_c die Masse der sauren Komponente, m_p die Masse des Teilchens, r der Radius des Teilchens und c ein Faktor von 0,5 Längeneinheiten bis 20 Längeneinheiten ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehende Teilchen einen Radius r im Bereich von 100 μm bis 1000 μm aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß c ein Faktor von 5 Längeneinheiten bis 10 Längeneinheiten ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Komponente bei Raumtemperatur fest ist und man das Aufbringen der fließfähigen sauren Komponente bei einer Verfahrenstemperatur oberhalb Raumtemperatur vornimmt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die saure Komponente über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 20 Minuten auf das Teilchen aufbringt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der alkalische Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff aus den Alkalisilikaten, Alkali-aluminosilikaten, Alkaliphosphaten, Alkalicarbonaten, Alkaliperboraten und Alkalipercarbonaten sowie deren Gemischen ausgewählt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Komponente ausgewählt wird aus Mono- oder Dicarbonsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen, Schwefelsäuremonoalkyl- oder -alkenylestern mit 10-20 C-Atomen, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylsulfonsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen, polymeren Polycarbonsäuren, die durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure zugänglich sind, und deren Mischungen.
8. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Vorprodukts nach Abmischung mit mindestens einer weiteren teilchenförmigen Komponente als Wasch- oder Reinigungsmittel.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine weitere Komponente mindestens einen Wirkstoff enthält, dessen Wasch- beziehungsweise Reinigungswirkung bei niedrigerem pH-Wert, als sich bei Auflösung der in dem nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Teilchen enthaltenen Alkalikomponente ergibt, höher ist als bei dem pH-Wert bei Auflösung des genannten Teilchens.

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/EP 00/11425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D17/00 C11D3/06 C11D3/39 C11D3/08 C11D3/10
C11D3/12

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)

IPC 7 C11D

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 41 28 826 A (HENKEL KGAA) 4 March 1993 (1993-03-04) claims 1,6-10,14,15,18,20 example 1 page 2, line 50 -page 3, line 54 ---	1-8
A	DE 43 44 831 A (SOLVAY INTEROX GMBH) 6 July 1995 (1995-07-06) claims 1,2,6,8,10,12-15 example 1 Tabelle I (Nr. 1-3); Tabelle II (Nr. 1-3) page 3, line 7 - line 25 page 6, line 29 - line 33 ---	9
X	DE 43 44 831 A (SOLVAY INTEROX GMBH) 6 July 1995 (1995-07-06) claims 1,2,6,8,10,12-15 example 1 Tabelle I (Nr. 1-3); Tabelle II (Nr. 1-3) page 3, line 7 - line 25 page 6, line 29 - line 33 ---	1-3,6,8
A	DE 43 44 831 A (SOLVAY INTEROX GMBH) 6 July 1995 (1995-07-06) claims 1,2,6,8,10,12-15 example 1 Tabelle I (Nr. 1-3); Tabelle II (Nr. 1-3) page 3, line 7 - line 25 page 6, line 29 - line 33 ---	4,5,9
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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

7 March 2001

Date of mailing of the international search report

15/03/2001

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11425

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 525 695 A (MOURET GERARD ET AL) 25 August 1970 (1970-08-25) claims example 4 column 2, line 53 -column 3, line 7 ---	1,4,6,7
A	EP 0 790 298 A (KAO CORP) 20 August 1997 (1997-08-20) claims 6-26 example 3 page 7, line 30 - line 58 ---	1,2,6-8
A	GB 2 000 177 A (AKZO NV) 4 January 1979 (1979-01-04) claims 1,6 examples II,III page 3, line 5 - line 64 ---	1,6-8
A	FR 2 180 864 A (PROCTER & GAMBLE) 30 November 1973 (1973-11-30) claims 1,5,9,12 page 6, line 9 -page 7, line 38 -----	1,4,6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11425

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 4128826	A	04-03-1993	WO	9305133 A	18-03-1993
DE 4344831	A	06-07-1995	AT	164367 T	15-04-1998
			AU	688439 B	12-03-1998
			AU	1315995 A	17-07-1995
			CA	2180288 A	06-07-1995
			CN	1139418 A, B	01-01-1997
			CN	1263045 A	16-08-2000
			CZ	9601893 A	12-03-1997
			DE	4435817 A	11-04-1996
			DE	59405546 D	30-04-1998
			DK	739307 T	27-04-1998
			WO	9518064 A	06-07-1995
			EP	0739307 A	30-10-1996
			ES	2114302 T	16-05-1998
			FI	962689 A	28-06-1996
			HU	75967 A	28-05-1997
			JP	9507203 T	22-07-1997
			RU	2135408 C	27-08-1999
			US	5681807 A	28-10-1997
US 3525695	A	25-08-1970	BE	684971 A	16-01-1967
			BE	755011 A	01-02-1971
			CH	459944 A	31-07-1968
			DE	1594828 A	21-01-1971
			FR	1457677 A	19-01-1967
			NL	6613214 A	28-03-1967
EP 0790298	A	20-08-1997	KR	224486 B	15-10-1999
			US	5980580 A	09-11-1999
			CN	1166181 A	26-11-1997
			WO	9709414 A	13-03-1997
GB 2000177	A	04-01-1979	AT	374826 B	12-06-1984
			AT	462378 A	15-10-1983
			BE	868474 A	16-10-1978
			CH	639416 A	15-11-1983
			DE	2827571 A	11-01-1979
			DK	285078 A, B,	28-12-1978
			ES	476032 A	01-07-1980
			FR	2396076 A	26-01-1979
			IT	1097284 B	31-08-1985
			NL	7805293 A, B,	29-12-1978
			NO	782178 A, B,	28-12-1978
			SE	439780 B	01-07-1985
			SE	7807255 A	28-12-1978
FR 2180864	A	30-11-1973	BE	798265 A	16-08-1973
			CA	1000628 A	30-11-1976
			DE	2318930 A	31-10-1973
			IT	987083 B	20-02-1975
			NL	7305291 A	19-10-1973

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11425

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7	C11D17/00	C11D3/06	C11D3/39	C11D3/08	C11D3/10
			C11D3/12		

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 41 28 826 A (HENKEL KGAA) 4. März 1993 (1993-03-04) Ansprüche 1,6-10,14,15,18,20 Beispiel 1 Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 54 ---	1-8
A		9
X	DE 43 44 831 A (SOLVAY INTEROX GMBH) 6. Juli 1995 (1995-07-06) Ansprüche 1,2,6,8,10,12-15 Beispiel 1 Tabelle I (Nr. 1-3); Tabelle II (Nr. 1-3) Seite 3, Zeile 7 - Zeile 25 Seite 6, Zeile 29 - Zeile 33 ---	1-3,6,8
A		4,5,9
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^b Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- ^c "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- ^d "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- ^e "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)
- ^f "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- ^g "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- ^h "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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
- ⁱ "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- ^j "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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
- ^k "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. März 2001	15/03/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Neys, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11425

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 525 695 A (MOURET GERARD ET AL) 25. August 1970 (1970-08-25) Ansprüche Beispiel 4 Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 7 ----	1,4,6,7
A	EP 0 790 298 A (KAO CORP) 20. August 1997 (1997-08-20) Ansprüche 6-26 Beispiel 3 Seite 7, Zeile 30 - Zeile 58 ----	1,2,6-8
A	GB 2 000 177 A (AKZO NV) 4. Januar 1979 (1979-01-04) Ansprüche 1,6 Beispiele II,III Seite 3, Zeile 5 - Zeile 64 ----	1,6-8
A	FR 2 180 864 A (PROCTER & GAMBLE) 30. November 1973 (1973-11-30) Ansprüche 1,5,9,12 Seite 6, Zeile 9 - Seite 7, Zeile 38 -----	1,4,6-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter: nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/11425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4128826	A	04-03-1993	WO	9305133 A		18-03-1993
DE 4344831	A	06-07-1995	AT	164367 T		15-04-1998
			AU	688439 B		12-03-1998
			AU	1315995 A		17-07-1995
			CA	2180288 A		06-07-1995
			CN	1139418 A,B		01-01-1997
			CN	1263045 A		16-08-2000
			CZ	9601893 A		12-03-1997
			DE	4435817 A		11-04-1996
			DE	59405546 D		30-04-1998
			DK	739307 T		27-04-1998
			WO	9518064 A		06-07-1995
			EP	0739307 A		30-10-1996
			ES	2114302 T		16-05-1998
			FI	962689 A		28-06-1996
			HU	75967 A		28-05-1997
			JP	9507203 T		22-07-1997
			RU	2135408 C		27-08-1999
			US	5681807 A		28-10-1997
US 3525695	A	25-08-1970	BE	684971 A		16-01-1967
			BE	755011 A		01-02-1971
			CH	459944 A		31-07-1968
			DE	1594828 A		21-01-1971
			FR	1457677 A		19-01-1967
			NL	6613214 A		28-03-1967
EP 0790298	A	20-08-1997	KR	224486 B		15-10-1999
			US	5980580 A		09-11-1999
			CN	1166181 A		26-11-1997
			WO	9709414 A		13-03-1997
GB 2000177	A	04-01-1979	AT	374826 B		12-06-1984
			AT	462378 A		15-10-1983
			BE	868474 A		16-10-1978
			CH	639416 A		15-11-1983
			DE	2827571 A		11-01-1979
			DK	285078 A,B,		28-12-1978
			ES	476032 A		01-07-1980
			FR	2396076 A		26-01-1979
			IT	1097284 B		31-08-1985
			NL	7805293 A,B,		29-12-1978
			NO	782178 A,B,		28-12-1978
			SE	439780 B		01-07-1985
			SE	7807255 A		28-12-1978
FR 2180864	A	30-11-1973	BE	798265 A		16-08-1973
			CA	1000628 A		30-11-1976
			DE	2318930 A		31-10-1973
			IT	987083 B		20-02-1975
			NL	7305291 A		19-10-1973